SC

UNEP/POPS/POPRC.12/11/Add.1

الأمم المتحدة

برنامج الأمم المتحدة للبيئة

Distr.: General
7 October 2016

Arabic
Original: English

اتفاقية استكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة

لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة
الاجتماع الثاني عشر
روما، ١٩-٢٣ أيلول/سبتمبر ٢٠١٦

تقرير لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة بشأن أعمال اجتماعها الثاني عشر

ضميمة

موجز مخاطر بشأن الدايكوفول

في اجتماعها الثاني عشر، وفي مقررها ل. أ. ث-١٢/١ اعتمدت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة موجز مخاطر بشأن الدايكوفول على أساس المشروع الوارد في مذكرة الأمانة (UNEP/POPS/POPRC.12/2) بصيغته التي تم تنقيحها خلال الاجتماع. ويرد نص موجز المخاطر، بصيغته المعتمدة، في مرفق هذه الضميمة. ولم يخضع للتحرير الرسمي.

K1608679 251016

المرفق

الدايكوفول

موجز المخاطر

أيلول/سبتمبر ٢٠١٦

جدول المحتويات

موجز تنفيذي **٤**

١ – مقدمة **٨**

١–١ الهوية الكيميائية ٨

١–٢ استنتاج لجنة الاستعراض بشأن المعلومات الواردة في المرفق دال ١٣

١–٣ مصادر البيانات ١٣

١–٤ حالة المادة الكيميائية في إطار الاتفاقيات الدولية ١٤

٢ – معلومات وجيزة ذات صلة بموجز المخاطر **١٥**

٢–١ المصادر ١٥

٢–١–١ الإنتاج والاتجار والمخزونات ١٥

٢–١–٢ الاستخدامات ١٧

٢–١–٣ الإطلاقات إلى البيئة ١٨

٢–٢ المصير البيئي ١٩

٢–٢–١ مقاومة التحلل ١٩

التحلل اللاحيوي ١٩

التحلل الحيوي ٢٠

بيانات الرصد ٢٣

موجز عن مقاومة التحلل ٢٤

٢–٢–٢ التراكم البيولوجي ٢٥

تقييم الفرز استناداً إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية ٢٥

دراسات التركز البيولوجي والتراكم البيولوجي في الكائنات الحية المائية ٢٥

دراسات حركة السموم والأيض ٢٧

تقييم نماذج التركز البيولوجي والتضخم البيولوجي وبيانات الرصد ٢٨

موجز عن التراكم البيولوجي ٢٩

٢–٢–٣ القدرة على الانتقال البيئي البعيد المدى ٢٩

٢–٣ التعرض ٣٢

٢–٣–١ بيانات الرصد البيئي ٣٢

٢–٣–٢ تعرض الإنسان ٣٧

٢–٤ تقييم المخاطر لنقاط النهاية المثيرة للقلق ٣٩

الآثار الضارة بالأحياء المائية ٣٩

الآثار الضارة بالأحياء البرية ٤٠

موجز للآثار السمية الإيكولوجية ٤٢

الآثار الضارة بصحة الإنسان ٤٢

الدراسات الوبائية ٤٦

السمية العصبية في الإنسان ٤٧

السمية المناعية ٤٨

إعاقة عمل الغدد الصماء ٤٨

٣ – تجميع المعلومات **٥٠**

٤ – البيان الختامي **٥٤**

٥ – المراجع **٥٦**

موجز تنفيذي

١ - الدايكوفول هو مبيد آفات كلوري عضوي يتكون من آيسومرين (٤،٤'- الدايكوفول و٤،٢'- الدايكوفول). ويتكون الدايكوفول التقني في الظروف السائدة من الآيسومر ٤،٤'- الدايكوفول بنسبة ٨٠-٨٥ في المائة والآيسومر ٤،٢'- الدايكوفول بنسبة ١٥-٢٠ في المائة مع وجود مادة الـ دي. دي. تي وشوائب أخرى مبلغ عنها بنسب متفاوتة. وتوجد في العديد من البلدان لوائح تتعلق بمحتوى الـ دي. دي. تي الكلي في الدايكوفول التجاري. وتقضي لائحة منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة (الفاو)/منظمة الصحة العالمية (123/TC/S/F) (١٩٩٢) بأن يكون مجموع الـ دي. دي. تي الكلي أقل من ٠,١ في المائة، أما في أستراليا والبرازيل وكندا واليابان والاتحاد الأوروبي والولايات المتحدة الأمريكية فإن الحد الأقصى هو ٠,١ في المائة. وظل الدايكوفول يباع منذ منتصف خمسينيات القرن الماضي كمبيد للحلم واستخدم بصورة أساسية في شرق وجنوب شرق آسيا وساحل البحر الأبيض المتوسط وفي أمريكا الشمالية والوسطى. ويخضع الدايكوفول للقيود أو الحظر في الكثير من البلدان وقد انخفض استخدامه بصورة كبيرة خلال العقد المنصرم (زهاء ٨٠ في المائة في السنوات من عام ٢٠٠٠ الى ٢٠١٢).

٢ - ورغم أن البيانات المختبرية تشير إلى أن الدايكوفول لا يقاوم التحلل في الماء أو الرواسب في الظروف المتعادلة أو القلوية بسبب التميه السريع عند قيم الرقم الهيدروجيني هذه، إلا أن الدايكوفول يعتبر مقاوماً للتحلل في الظروف الحامضية نظراً لأن الآيسومر ٤،٤'- الدايكوفول (وهو الآيسومر السائد بنسبة قدرها ٨٠-٨٥ في المائة) يستوفي معيار مقاومة التحلل في المياه المعقمة عند رقم هيدروجيني قدره ٥ (UNEP, 2014)، واستناداً إلى الأدلة المقدمة فإن الدايكوفول يشكل على الأرجح مصدراً للقلق في الأجسام المائية التي تسود فيها ظروف حمضية طبيعية. علاوةً على ذلك فإن توجد أدلة من واقع عدد من اختبارات المحاكاة في التربة على مقاومته للتحلل في التربة، وبعض نتائج هذه الاختبارات يشير إلى أعمار أنصاف تتجاوز ١٨٠ يوماً. وأظهرت الدراسات الميدانية للتبدد في التربة التي أجريت في فلوريدا وكاليفورنيا أعمار نصف للتبدد تتراوح من ٧ إلى ١١٣ يوماً للدايكوفول (US EPA, 1998). وتشير الأدلة التجريبية إلى أن التحلل الأحيائي واللاأحيائي يعتمدان على قيمة الرقم الهيدروجيني في المكون البيئي المتلقي حيث تكون أعمار الأنصاف التحللية أطول في الظروف الحمضية. وأبلغت العديد من الدراسات المختبرية عن تمعدن منخفض للدايكوفول. وتظهر بيانات الرصد الحديثة أن الدايكوفول مقاوم للتحلل بما يكفي لانتقاله عبر المدخلات النهرية إلى البحار المفتوحة، كما أن الدايكوفول اكتشف في طبقات رواسب عميقة يعود تاريخها إلى عقود زمنية عديدة ماضية. وقاست إحدى الدراسات الدايكوفول في المناطق النائية (Zhong et al, 2012).

٣ - وخلصت فرقة العمل التابعة للجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا المعنية بالملوثات العضوية الثابتة، التي تعمل في إطار اتفاقية التلوث الجوي البعيد المدى عبر الحدود، إلى أن موجز المخاطر يقدم معلومات كافية لدعم الاستنتاج بأن الدايكوفول مقاوم للتحلل فيما يتعلق بالقيم الإرشادية الواردة في مقرر الهيئة التنفيذية ٢/١٩٩٨ المستند إلى عمر النصف في المياه عند رقم هيدروجيني قدره ٥ أو أقل. وخلصت فرقة العمل التابعة للجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا إلى أنه *استناداً إلى بيانات مقاومة التحلل والتراكم البيولوجي والسمية وبيانات رصد الهواء في المنطقة القطبية الشمالية فإن هناك معلومات كافية تدل على أن هذه المادة هي على الأرجح ذات آثار ضارة كبيرة بصحة الإنسان و/أو البيئة نتيجةً لانتقالها الجوي البعيد المدى*. ويتضمن الاستنتاج كذلك رأياً معارضاً من جانب أحد الخبراء. ولذلك خُلص إلى أن الدايكوفول بخلاف ذلك مقاوم للتحلل بما يبرر دراسته ضمن نطاق هذه الاتفاقية.

٤ - وتتراوح قيم معامل تفرق الدايكوفول في الأوكتانول والماء المبلغ عنها من ٣,٥ إلى ٦,٠٦. وأكدت بيانات التجارب قدرة الدايكوفول على التركز البيولوجي في الأحياء المائية. وتتراوح عوامل التركز البيولوجي المبلغ عنها في أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء وسمك الشبوط العام بين ١٠٠ ٦ و٠٠٠ ١٠. وعند الأخذ في الاعتبار الحالة الثابتة فإن معامل التركز البيولوجي في أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء يبلغ ٠٠٠ ٢٥. وفي اختبار كامل لدورة الحياة في أسماك المنوة الكبيرة الرأس كانت أعلى قيمة ملاحظة لمعامل التركز البيولوجي هي ٠٠٠ ٤٣. وتظهَر القيم العالية والثابتة لمعامل التركز البيولوجي في شكل عملية تخلص بطيئة من أنسجة الأسماك بعمر نصف يبلغ ٣٣ يوماً. وتشير تقديرات النماذج إلى أن الدايكوفول يمكن أن يتراكم في الأنواع المائية بعوامل تركز بيولوجي منمذجة أعلى من ٠٠٠ ٥ ل/كغم وزن وزن. وتظهر معاملات التفرق بين الأوكتانول والماء والأوكتانول والهواء، وهي مؤشرات على التراكم البيولوجي المحتمل في الحيوانات البرية فيما يخص تقييم الفرز للملوثات العضوية الثابتة، أن التراكم البيولوجي في الأنواع البرية يمكن أن يحدث إذا لم يؤخذ الأيض في الاعتبار. أما فيما يتعلق بالثدييات فقد تم الإبلاغ عن أعمار أنصاف قدرها ١٤ يوماً تقريباً.

٥ - دُرست نواتج التحلل في موجز مخاطر الدايكوفول. ونواتج التحلل الرئيسية للدايكوفول التي تتميز بمقاومة أعلى للتحلل منه تشمل البنزوفينون الثنائي الكلور (DCBP)، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152)، والبنزهايدرول الثنائي الكلور (DCBH)، وهيدروكسيل -البنزوفينون الثنائي الكلور (OH-DCBP)، وحامض البنزيليك الثنائي الكلور (DCBA). وقد تراكم البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول، والبنزهايدرول الثنائي الكلور في الدراسات على الماء والرواسب ويمكن تصنيفها على أنها مقاومة للتحلل في الرواسب. وأشارت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة في عام (٢٠٠٩) إلى عمر نصف قدره ٣١٣ يوماً في أنواع التربة للآيسومر ٤،٤'- الدايكوفول زائداً نواتج التحلل الرئيسية، و٣٢ يوماً للآيسومر ٤،٢'- الدايكوفول وحده في ظروف قلوية مخففة. وكانت قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء المنمذجة للمستقلبات أقل من قيمة الفرز ٥. وفيما يخص المستقلبات (البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول، والبنزهايدرول الثنائي الكلور، وهيدروكسيل -البنزوفينون الثنائي الكلور) فقد أشار تقرير صادر عن وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) إلى أن القيم التقديرية لمعامل التفرق في الأوكتانول والماء تتراوح من ٣,٩٦ إلى ٤,٨٩ (EPISuite v.4.0). وأشار كيلي وآخرون (٢٠٠٧) (Kelly et al.) إلى أن التضخم البيولوجي في السلاسل الغذائية البرية مهم على وجه الخصوص نظراً لأن هذه المستقلبات تتميز بقيم عالية لمعامل التفرق في الأوكتانول والهواء. وتقع قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء ومعامل التفرق في الأوكتانول والهواء لهذه المستقلبات ضمن آماد تدل على قدرة عالية للتراكم البيولوجي في الكائنات الحية البرية وفقاً لكيلي وآخرين (٢٠٠٧) والوكالة الأوروبية للمواد الكيميائية (٢٠٠٨). وفي ظل عدم وجود بيانات تجريبية فقد اعتبرت القدرة التقديرية على التركز البيولوجي، باستخدام نموذج واحد من نماذج العلاقة الكمية بين التركيب والنشاط، للمستقلب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (o,p'-FW-152) عالية (عامل التركز البيولوجي ٥,٨٨٨ ل/كغم للأسماك). وكانت قيم السمية الحادة للتركيز المميت النصفي للمركب ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب ٤،٤'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول لأسماك التروتة القزحية أعلى من ٢,٢٩ ملغم/ل و٠,٢٤ ملغم/ل مما يدل على أن المركب الثاني يتميز بسمية عالية للأسماك. وقد أظهر المستقلب ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور فعالية عالية مضادة لهرمونات الذكورة في تجارب الأنابيب. وفيما يتعلق بمقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى والمسافة المقطوعة المميزة وكفاءة

الانتقال للمستقلبات فيمكن الاستنتاج بأنه على الرغم من أن المستقلبات تتميز بمقاومة كلية أقل للتحلل مقارنةً بمركب ٤،٤'-الـ دي. دي. تي والألدرين والإندرين إلا أنها تتميز بقدرة تقديرية مساوية أو أعلى على الانتقال البعيد المدى مقارنةً بهذه الملوثات العضوية الثابتة المعروفة. وبشكل خاص يستوفي المستقلب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152) المعايير الواردة في المرفق دال بخصوص مقاومة التحلل والتراكم البيولوجي والسمية (PBT)، كما أن مخلفات الدايكوفول، بما في ذلك المركب (FW-152)، تستوفي على الأرجح معايير الانتقال البعيد المدى.

٦ - وقد تأكدت قدرة الدايكوفول على الانتقال البعيد المدى عبر معلومات الفرز من التجارب الفيزيائية والكيميائية ومن أعمار الأنصاف التحللية التقديرية في الهواء، ومن تطبيق نماذج الانتقال البعيد المدى وبيانات الرصد من المناطق النائية. وتمثل عملية الأكسدة في الغلاف الجوي عن طريق جذور الهيدروكسيل مساراً محتملاً للتخلص من الدايكوفول في الغلاف الجوي. واعتماداً على تركيزات جذور الهيدروكسيل فإن أعمار الأنصاف تتراوح من ٣,١ إلى ٤,٧ يوم.

٧ - وأظهرت نتائج الانتقال البعيد المدى أن الدايكوفول يمكن أن ينتقل إلى مناطق نائية بكفاءة معتدلة وأنه يتمتع بقدرة منمذجة عالية للتراكم في بيئة المنطقة القطبية الشمالية. ورغم أن معلومات الرصد من المناطق النائية محدودة إلا أن الانتقال عن طريق الهواء ومياه البحر إلى أعالي المنطقة القطبية الشمالية يُظهر أن الدايكوفول يمكن اكتشافه في مناطق بعيدة جداً عن مصادره بسبب قدرته على الانتقال البعيد المدى. ولا تحتوي المؤلفات على قياسات من الكائنات الحية في المناطق النائية. ومن بين الأسباب الأخرى الصعوبات التي تكتنف عملية تحليل الدايكوفول بصورة جيدة.

٨ - وفي معظم دراسات الرصد البيئي الحديثة لا يتم قياس الدايكوفول بصورة مباشرة لكن يستدل على استخدام الدايكوفول من خلال قياس نسبة آيسومري الـ دي. دي. تي (o,p'-DDT/p,p'-DDT)، مما يؤدي إلى الاستنتاج بأن الدايكوفول هو أحد مصادر التلوث الحالي بالـ دي دي تي على الأقل في مناطق استخدام الدايكوفول. بيد أن استخدام نسب الآيسومرين لتحديد مصادر الـ دي. دي. تي (الـ دي. دي. تي التقني أو الدايكوفول) يتأثر بالتحلل التفاضلي للآيسومرين في مختلف الوسائط واختلاف الذوبانية في الماء وضغط البخار لكلا الآيسومرين. وعلى هذا الأساس فإن استخدام النسب لتحديد مصدر الـ دي. دي. تي يجب أن يتم بحذر.

٩ - وفيما يتعلق بالأخطار البيئية يصنَّف الدايكوفول وفقاً للنظام العالمي المنسق على أنه مادة سامة جداً للأحياء المائية (H400) وعلى أنه مادة سامة جداً للأحياء المائية مع وجود تأثيرات طويلة الأجل (H410). وأدنى تأثير حاد ملاحظ (تأثير مميت متوسط -لمدة ٩٦ ساعة) وأدنى تأثير مزمن ملاحظ (تركيز ليس له تأثير ملاحظ لمدة ٩٥ يوماً) على مختلف أنواع الأسماك هو ٠,٠١٢ و٠,٠٠٤٤ ملغم/ل على التوالي.

١٠ - أظهر الدايكوفول تأثيرات على الإنجاب منها ترقق قشرة البيض وإضفاء صفات أنثوية على الأجنة الذكور للطيور. وقد أكتشف وجود الدايكوفول، البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول في بيض الطيور مما يدل على انتقاله من الأم إلى النسل. واكتشف وجود الدايكوفول كذلك في العديد من المكونات البيئية والكائنات الحية. وفيما يتعلق بالتركيزات المختبرية المؤثرة المزمنة والحادة المبلغ عنها للدايكوفول (مثلاً التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ على الأسماك ٠,٠٠٤٤ ملغم/ل) فإن التركيزات البيئية المكتشفة في الأجسام المائية في مناطق استخدام الدايكوفول (٠,٠٠٠٩ - ٠,٠٠٥٨ ملغم/ل، Bishnu et al. 2009) يمكن أن تشير إلى القدرة على إحداث آثار ضارة بالأحياء البرية على النطاقين المحلي والإقليمي.

١١ - تمت دراسة استقلاب الدايكوفول في جرذان المختبر. فبعد تناول الدايكوفول يتوزع بصورة تفاضلية إلى الأنسجة الدهنية ولكن أيضاً إلى العضلات والرئتين والخصيتين والكبد والدماغ والقلب ويتم التخلص منه بصورة أساسية عن طريق البراز. وقد اتضح أن الدايكوفول يبقى لفترة أطول في الأنسجة الدهنية لإناث الجرذان. أما في الإنسان فقد اكتشف وجود الدايكوفول أو نواتج تحلله في حليب الأم والدم واللبأ والأنسجة الدهنية بكميات ضئيلة تقاس بنانوغرام/غم أو نانوغرام/مل. (Haraguchi et al. 2009, Lessenger & Riley, 1991, Wang et al. 2011, Lucardo et al. 2013b, Wang et al. 2014). وأكتشف أقصى تركيز وقدره ٥٥٩ نانوغرام/غم في الأنسجة الدهنية (Wang et al. 2011).

١٢ - يُظهر الدايكوفول سمية حادة معتدلة في الثدييات. والأعراض العامة للتسمم بالدايكوفول تشمل انخفاض النشاط البدني والترنح والخمول والنُعاس والإعياء والارتجافات المتقطعة. ويؤثر التسمم المزمن على الكبد والغدة الدرقية والغدة الكظرية والدماغ والقلب والخصيتين. وأظهر عدد من التجارب في الدراسات على الأنابيب وجود تفاعل مع نظام الغدد الصماء وأنشطة ربط البروتينات والنشاط الإنزيمي والتداخل مع المواد الكيميائية الأخرى. وفي أوروبا وُضعت قائمة بالأولويات فيما يخص المواد الكيميائية المعيقة لعمل الغدد الصماء من أجل المساعدة في إنجاز العمل المتعلق بالمواد الكيميائية ذات الأولوية القصوى. ومن الفئات الفرعية التي نُظر فيها: الفئة ١: (أدلة على وجود نشاط معيق لعمل الغدد الصماء في نوع واحد على الأقل باستخدام حيوانات سليمة)، أو الفئة ٢ (توفر بعض الأدلة على الأقل من تجارب مختبرية على وجود نشاط بيولوجي يعمل على إعاقة عمل الغدد الصماء) أو الفئة ٣ (عدم وجود أدلة على وجود نشاط معيق لعمل الغدد الصماء أو عدم توفر بيانات). ووفقاً لاستعراض للأدلة المتاحة فقد وضع الدايكوفول في الفئة ٢ فيما يخص الأحياء البرية وفي الفئة ٣ فيما يخص الإنسان (DHI, 2007). وتناول كورتنكامب وآخرون (٢٠١٢) (Kortenkamp et al) الدايكوفول مؤخراً بوصفه مثالاً، في تقييم أوسع نطاقاً، للمواد التي يحتمل أن تكون معيقة لعمل الغدد الصماء في أوروبا وأشاروا إلى دراسة أجراها روبرتس (٢٠٠٧) للسمية العصبية التطورية للدايكوفول عند الأطفال من خلال الآليات المعيقة لعمل الغدد الصماء.

١٣ - وتوجد بعض الأدلة على السمية العصبية والتأثير على الأعصاب وعلى الإنجاب. وقد وجد تقييم الدايكوفول الذي أجرته الوكالة الدولية لبحوث السرطان (١٩٩٨) أنه لا يمكن إجراء تقييم شامل لقدرة الدايكوفول على إحداث الطفرات، كما توجد أدلة محدودة على أنه مادة مسرطنة في حيوانات التجارب وبيانات غير كافية لتقييم قدرة الدايكوفول على إحداث السرطان في الإنسان. وأظهرت الدراسات الوبائية الحديثة أن التعرض للدايكوفول يرتبط بمعدل إصابة أعلى بسرطان البروستاتا. ولاحظت بعض الدراسات الوبائية وجود ارتباطات بين التعرض للدايكوفول وسرطان البروستاتا عند الرجال واللوكيميا ومرض هودجين واضطرابات التوحد عند الأطفال. بيد أن القيود على هذه الدراسات تعيق تحديد علاقات سببية محددة. وتظهر هذه الدراسات الوبائية القلق من أن الآثار الضارة المرتبطة بالتعرض للدايكوفول يمكن أن تحدث أيضاً في الإنسان. وأظهرت تقييمات المخاطر على المستهلكين، بشكل واضح، تجاوز الحدود القصوى المقبولة للتعرض بعدة قيم أسية (EFSA 2011).

١٤ - واستناداً إلى الخواص الأساسية للدايكوفول فإنه يؤدي على الأرجح إلى حدوث آثار شديدة الضرر بالبيئة وقد يؤدي إلى حدوث آثار شديدة الضرر بصحة الإنسان، نتيجةً لانتقاله البيئي البعيد المدى، ، بما يبرر اتخاذ إجراء عالمي بشأنه.

١ - مقدمة

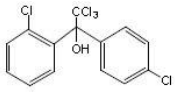
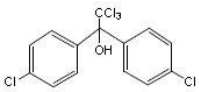
١٥ - في أيار/مايو ٢٠١٣ قدم الاتحاد الأوروبي ودوله الأعضاء اقتراحاً بإدراج الدايكوفول في المرفقات ألف و/أو باء و/أو جيم باتفاقية استكهولم (UNEP/POPS/POPRC.9/3)، نظرت فيه لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعيها التاسع والعاشر الذين عقدا في تشرين الأول/أكتوبر ٢٠١٣ و٢٠١٤.

١٦ - الدايكوفول هو مبيد حلم كلوري عضوي وطُرح بصورة تجارية في عام ١٩٥٥ (WHO 1996). واستخدمت هذه المادة أساساً في شرق وجنوب شرق آسيا، وساحل البحر الأبيض المتوسط وأمريكا الشمالية والوسطى (Li et al. 2014a). وتشمل الاستخدامات المستهدفة للدايكوفول الثمار والخضروات ونباتات الزينة والمحاصيل الحقلية والقطن وشتول شجرة عيد الميلاد والمباني والإنشاءات غير الزراعية (US EPA 1998, Li et al. 2014a). وفيما يتعلق بطريقة العمل في الكائنات الحية المستهدفة أبلغت منظمة الصحة العالمية في عام (١٩٩٦) عن أن الدايكوفول يحاكي عملية انتقال الإشارات العصبية في المحاور العصبية، ويعتقد أن ذلك مرتبط بتثبيط إنزيمات الأدينوزين ترايفوسفاتيز (ATPases) في الجهاز العصبي المركزي. وتتطابق علامات التسمم مع تثبيط علم الجهاز العصبي المركزي، بيد أن لجنة العمل المعنية بمقاومة مبيدات الحشرات صنفت طريقة العمل فيما يتعلق بفعالية الدايكوفول على أنها غير معروفة أو غير مؤكدة (IRAC 2008 cited in US EPA 2009). وأبلغ سانشيز وآخرون (٢٠١٠) عن أن الدايكوفول يعمل كمثبط لانتقال الإلكترونات في الميتوكوندريا.

١-١ الهوية الكيميائية

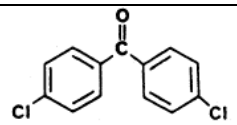
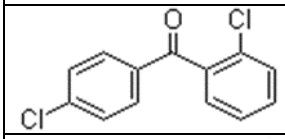
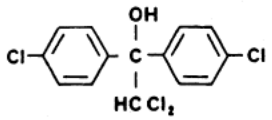
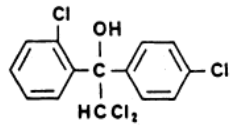
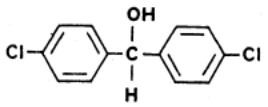
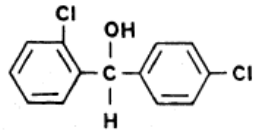
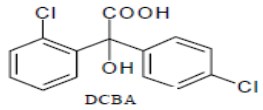
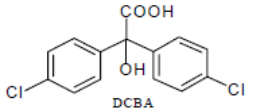
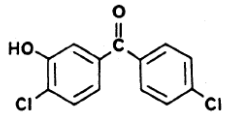
١٧ - يتكون الدايكوفول من آيسومرين: ٤،٤'- الدايكوفول و٤،٢'- الدايكوفول. أما المنتج التقني (بنسبة نقاء قدرها ٩٥ في المائة) فهو زيت بني لزج يتكون من الآيسومر ٤،٤'- الدايكوفول بنسبة ٨٠-٨٥ في المائة والآيسومر ٤،٢'- الدايكوفول بنسبة ١٥-٢٠ في المائة مع وجود ١٨ من الشوائب الأخرى المبلغ عنها. ويشتمل الشكل الأنقى عادةً على دايكوفول بنسبة تزيد عن ٩٥ في المائة وكمية تقل عن ٠,١ في المائة من الـ دي. دي. تي والشوائب المرتبطة به (الـ دي. دي. تي الكلي أي الـ دي. دي. تي والـ دي. دي. إي والـ دي. دي. دي) (WHO 1996). انظر الجدول ١-١-١ و١-١-٢ للاطلاع على الهوية الكيميائية للدايكوفول ونواتج التحلل. وترد معلومات إضافية أيضاً عن مستقلبات الدايكوفول في الجدول ٢ من وثيقة المعلومات UNEP/POPS/POPRC.11/INF/15.

الجدول ١-١-١- الهوية الكيميائية للدايكوفول

الاسم العام الاسم لدى الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية الاسم الكيميائي في دائرة المستخلصات الكيميائية:	الدايكوفول ٢،٢،٢-ثالث كلوريد-١،١-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول Benzenemethanol, 4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-(trichloromethyl)- (CAS Registry) [1] 4-chloro-alpha-(4-chlorophenyl)-α-(trichloromethyl) benzene-methanol (WHO, 1996) 1,1-bis(4'-chlorophenyl)2,2,2-trichloroethanol (UNEP/POPS/POPRC.9/3)
الأسماء الأخرى	1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol and 1-(2-chlorophenyl)-1- (4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol (*p,p'*- and *o,p'*-isomer) (US EPA, 1998)
رقم السجل في دائرة المستخلصات الكيميائية	٢-٣٢-١١٥ (٤،٤'- الدايكوفول)؛ ٩-٤٦-١٠٦٠٦ (٢،٤'- الدايكوفول)
الأسماء التجارية	1,1-bis(chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol; 4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-(trichloromethyl)-; Acarin; Benzenemethanol; Carbax; Cekudifol; CPCA; Decofol; Dicaron; Dichlorokelthane; Dicomite; Difol; DTMC; ENT 23648; FW293; Hilfol; Hilfol 18.5 EC; Kelthane; Kelthanethanol; Kelthane A; Kelthane (DOT); Kelthane Dust Base; Kelthane 35; Milbol; Mitigan; p,p-dicofol; NA2761 (DOT); NCI-C00486 (WHO, 1996).
الصيغة الجزيئية	$C_{14}H_9Cl_5O$
الوزن الجزيئي	٣٧٠,٤٩
الصيغتان التركيبيتان للآيسومرين	 o,p-'dicofol CAS No. 10606-46-9  p,p'-dicofol CAS No. 115-32-2 ٢،٤'- الدايكوفول رقم السجل: ٩-٤٦-١٠٦٠٦ ٤،٤'- الدايكوفول رقم السجل: ٢-٣٢-١١٥

(١) http://www.cas.org/content/chemical-substances.

الجدول ١-١-٢: الهوية الكيميائية لنواتج التحلل البيئي للدايكوفول (المصدر: US EPA 2009; Spain 2006; CAS REGISTRY 2015; Chemspider 2015)

المادة الكيميائية (رقم التسجيل في دائرة المستخلصات)	الاسم الكيميائي	الوزن الجزيئي (غم/مول)	التركيب
p,p'-DCBP (90-98-2)	٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور	٢٥١	
o,p'-DCBP (85-29-0)	٢،٤'— البنزوفينون الثنائي الكلور	٢٥١	
p,p'-FW-152	١،١- ثاني (٤-كلوريد فينيل)-٢،٢-ثاني كلوريد الإيثانول	٣٣٦	
o,p'-FW-152	١-(٢-كلوريد فينيل)-١-(٤'-كلوريد فينيل)-٢،٢-ثاني كلوريد الإيثانول	٣٣٦	
p,p'-DCBH (90-97-1)	٤،٤'- البنزهايدرول الثنائي الكلور	٢٥٣	
o,p'-DCBH (43171-49-9)	٢،٤'- البنزهايدرول الثنائي الكلور	٢٥٣	
o,p'-DCBA	٢،٤'- حامض البنزيليك الثنائي الكلور	٢٩٧	
p,p'-DCBA (23851-46-9)	ثاني(٤-كلوريد فينيل)(هايدروكسي) حامض الخليك، ٤،٤'- حامض البنزيليك الثنائي الكلور	٢٩٧	
3-OH-*p,p'*-DCBP	٣-هيدروكسي-٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور	٢٦٧	

الخواص الفيزيائية والكيميائية

١٨ - يتميز الدايكوفول بذوبانية في الماء قدرها زهاء ١ ملغم/ل وبضغط بخار منخفض. ويشير ثابت قانون هنري إلى تطاير ضئيل من الماء، كما أن من غير المتوقع أن يشكل التطاير من أسطح التربة الرطبة عملية مصيرية مهمة (HSDB 2015). بيد أن القيم المبلغ عنها تتفاوت بشكل كبير (انظر الجدول ١-١-٢)، وقد أشار زهونغ وآخرون (٢٠١٤) إلى أن انخفاض ثابت قانون هنري وارتفاع قيمة معامل تفرق الدايكوفول في الأوكتانول والماء تساعد في إزالة الدايكوفول من الغلاف الجوي، وكذلك تفرق الدايكوفول في مياه البحر. وإذا تصاعد الدايكوفول في الهواء فإن ضغط البخار ٥,٣ × ١٠$^{-٥}$ عند درجة حرارة ٢٥مْ يشير إلى أن الدايكوفول سيكون موجوداً في الطورين البخاري والجسيمي في الغلاف الجوي (HSDB 2015). ويمتص الدايكوفول الضوء الذي يزيد طوله الموجي عن ٢٩٠ نانومتر (HSDB 2015).

الجدول ١-١-٣: خواص فيزيائية وكيميائية مختارة

الخاصية	النتائج	المصدر
نقطة الذوبان، مْ	٧٧,٥	Mackay et al. (2006) Tomlin (2001) in Rasenberg (2003)
نقطة الغليان، مْ	١٨٠ ١٩٣ ٢٢٥	0.1 mmHg, Mackay et al. (2006) 360 mmHg, tech., Mackay et al. (2006) 665 Pa, UNEP/FAO/RC/CRC.2/14/Add.4
الكثافة، غم/سم٣	١,٤٥	Tomlin (1994) in Mackay et al. (2006)
الذوبانية في الماء، ملغم/ل، عند ٢٥مْ	٠,٨ ١,٣٢	Mackay et al. (2006) US EPA (2009)
ضغط البخار، باسكال، عند ٢٥مْ	٥,٣ × ١٠$^{-٥}$ ٢,٥ × ١٠$^{-٤}$	Mackay et al. (2006) PPDB (2012) in UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13
ثابت قانون هنري	٥,٦٦ × ١٠$^{-٥}$ باسكال م٣/مول (٢٥مْ) ٢,٤٥ × ١٠$^{-٢}$ باسكال م٣/مول (٢٥مْ) ١,٤٤ × ١٠$^{-٧}$ ضغط جوي م٢/مول	Mackay et al. (2006) PPDB (2012) cited in UNEP/POPS/POPRC.8/ INF/13, Saito et al. 1993 cited in Zhong et al. (2014) US EPA (1998)
معامل التفرق في الأوكتانول/الماء	٣,٥ ٣,٥٤ - ٤,٢٨ ٤,٠٨ - ٥,٠٢ ٥,٠٢ ٦,٠٦	Kelly et al. (2007) Mackay et al. (2006) Rasenberg (2003) Li et al (2014a, Supporting Information), measured value recommended by EPI SUITE TM US EPA (2009), measured value
معامل التفرق في الكربون العضوي/الماء	٣,٨	US EPA (2009)
معامل التفرق في الهواء/الماء	-٥,٠١	UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 (measured value recommended by EPI Suite v 4.0)
معامل التفرق في الهواء/الأوكتانول	٨,٩ ٩,٣ ١٠,٠٣	Kelly et al. (2007) UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 (estimated value, EPI Suite v 4.0) Li et al (2014a, Supporting Information)

الجدول ١-١-٤: خواص فيزيائية وكيميائية مختارة لنواتج التحلل

الاسم	الذوبان في الماء	معامل التفرق في الأوكتانول والماء	معامل التفرق في الهواء والماء
البنزوفينون الثنائي الكلور	٣,٨ ملغم/ل عند ٢٥مْ [ب] ٧,٨ ملغم/ل [ب]	٤,٤٤ [أ] ٤,٦٢ (تجريبي) [ب]	-٥,٠٠٥ [أ]
المركب (FW-152)	١,٦ ملغم/ل عند ٢٥مْ ١,٨ ملغم/ل	٤,٨٥ [أ]	-٤,٤٣٦ [أ]
البنزهايدرول الثنائي الكلور	٢٨,٣ ملغم/ل عند ٢٥مْ [ب] ١٩,٢ ملغم/ل [ب]	٤,٠ [أ]	-٦,٤٠٤ [أ]
حامض البنزيليك الثنائي الكلور	٩٩,٧ ملغم/ل عند ٢٥مْ [ب] ٣٠٦,٠٩ ملغم/ل [ب]	٣,٥٤ [ب]	-٧,٩٠٣ [ب]
المركب (3-OH DCBP)	٣٠,٢ ملغم/ل عند ٢٥مْ (WSKOWv1.42) [ج] ٢٣٥,٩ ملغم/ل [ج]	٣,٩٦ [أ] ٤,١٥ [ب]	-٨,٣٤٣ [أ]

أ- US EPA (2009)، القيمة القصوى مشتقة باستخدام برنامج اوبوين (EPIsuite)

ب- Chemspider (2015)

ج- EPISUITE (2015)

الطريقة التحليلية

١٩ - هناك العديد من الصعوبات التي تؤثر على تحليل الدايكوفول، وهي صعوبات يجب وضعها في الاعتبار عند تقييم موثوقية نتائج الدراسات: فالدايكوفول يتكسر حرارياً أثناء التحليل، ويمكن أن يتحلل إلى ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور، ومن غير الممكن تمييزه عن مصادر البنزوفينون الثنائي الكلور الأخرى عند اكتشاف وجود الأخير فقط، علماً بأن ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور هو أيضاً أحد نواتج تحلل الكلوروبنزايلات، والكلوروبروبيلات، والـ دي. دي. تي (US EPA 2009). ويمكن للبنزوفينون الثنائي الكلور أن يتحلل أيضاً عندما يكون الرقم الهيدروجيني عالياً (EURL-SRM 2013). أما إذا لم تتضمن دراسة تحليل الدايكوفول قياسات لمستويات البنزوفينون الثنائي الكلور فإن النتائج قد تفضي إلى تقديرات أقل على الأرجح لتركيزات الدايكوفول الموجود. إن حساسية الدايكوفول للاستشراب الغازي والقياس الطيفي الكتلي المزدوج (LC-MS/MS) ضعيفة جداً ولذلك يُحلَّل هذا المركب عادةً عن طريق الاستشراب الغازي (GC) (مثلاً باستخدام مكشاف الإلكترونات المحتجزة أو مكشاف الطيف الكتلي). ومن الصعوبة إجراء التحليل عن طريق الاستشراب الغازي بسبب القابلية المتدنية لتكرار تحلل الدايكوفول داخل المدخل الساخن لجهاز الاستشراب الغازي ومخاطر حدوث تحلل كامل. وأنجع طريقة للتخلص من جميع مصادر الأخطاء المذكورة أعلاه تتمثل في استخدام الدايكوفول الموسوم بالنظائر المشعة (مثلاً الدايكوفول - دي٨) كمعيار داخلي (EURL-SRM 2013). وثمة دراسة أجراها إنج وآخرون (٢٠١٦) (Eng et al) عالجت هذه المسألة فيما يخص رصد الهواء باستخدام طريقة جديدة نتجت عنها قياسات موثوقة للدايكوفول عن طريق أخذ عينات سالبة من الهواء عبر منهجية تضمن التحويل الكامل للدايكوفول الى البنزوفينون الثنائي الكلور.

٢٠ - ومن شأن إجراءات الاستخلاص والنظافة التي يستخدم فيها الماء والمذيبات الأخرى، مثل الأسيتونيتريل، أن تؤدي إلى تحلل الدايكوفول (Spain, 2006). وهناك طريقة بديلة تساعد في تقييم الدايكوفول

في عمليات الرصد البيئي ولها علاقة باستخدام آيسومرات الدي. دي. تي. وعندما يكون هناك اختلاف في نسب آيسومرات الدي. دي. تي في الدي. دي. تي التقني (٢،٤'- الدي. دي. تي/٤،٤'-الـ دي. دي. تي) والدايكوفول فإن من الممكن استخدام عملية رصد آيسومرات الدي. دي. تي لاستنتاج كمية الإطلاقات ذات الصلة بالدايكوفول. بيد أنه نظراً لأن مسارات التحلل في التربة والرواسب والمياه يمكن أن تختلف اعتماداً على الظروف البيئية المحددة فإنه يتعين أخذ الحذر عند تطبيق هذه المنهجية وعند تفسير النتائج. (انظر الفرع ٢-٣-١).

١-٢ استنتاج لجنة الاستعراض بشأن المعلومات الواردة في المرفق دال

٢١ - قيَّمت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة الاقتراح بشأن الدايكوفول (UNEP/POPS/POPRC.9/3) وفقاً للمتطلبات الواردة في المرفق دال باتفاقية استكهولم في اجتماعيها التاسع والعاشر في روما. وفي مقرر لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة - ٣/١٠ خلصت اللجنة إلى أن الدايكوفول يستوفي معايير الفرز المحددة في المرفق دال. وقررت اللجنة أيضاً إنشاء فريق عامل مخصص لكي يواصل استعراض الاقتراح ويعد مشروع موجز مخاطر وفقاً للمرفق هاء من الاتفاقية. وفي الاجتماع الحادي عشر للجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة نوقش مشروع موجز المخاطر وجرى الاتفاق في المقرر ل.ا.ث - ٢/١١ على إرجاء اتخاذ قرار بشأن مشروع موجز مخاطر الدايكوفول الى الاجتماع الثاني عشر للجنة.

١-٣ مصادر البيانات

٢٢ - يستند مشروع موجز المخاطر إلى مصادر البيانات التالية:

(أ) اقتراح مقدم من الاتحاد الأوروبي ودوله الأعضاء الأطراف في الاتفاقية (UNEP/POPS/POPRC.9/3, UNEP/POPS/POPRC.7/INF/3)، ٢٠١٣؛

(ب) مقرر لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة - ٣/١٠ الصادر عن اللجنة، ٢٠١٤؛

(ج) صحيفة وقائع الدايكوفول، UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 [(http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/POPRCMeetings/POPRC8/POPRC7WorkingDocuments/tabid/2801/Default.aspx, 2015-01-15)

(د) المعلومات التي قدمتها الأطراف والمراقبون وفقاً للمرفق هاء من الاتفاقية: ألبانيا، والصين، وإكوادور، والسويد، وصربيا، وكينيا، ومالي، وهولندا، والولايات المتحدة الأمريكية، واليابان، والشبكة الدولية للقضاء على الملوثات العضوية الثابتة، وشبكة العمل المعنية بمبيدات الآفات، ومجلس الإنويت القطبي؛

(هـ) هذه المعلومات متاحة على الموقع الشبكي للاتفاقية.

(http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx, 2015-01-15).

(و) البرنامج الدولي للسلامة الكيميائية، الدايكوفول، صحائف بيانات منظمة الصحة العالمية/الفاو عن مبيدات الآفات ذات الرقم ٨١ منظمة الصحة العالمية. جنيف، تموز/يوليه ١٩٩٦ (http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest81_e.htm, 2015-01-15)

(ز) لجنة أوسبار، ٢٠٠٢. سلسلة المواد الخطرة، الدايكوفول.
(http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00150, 2015-01-15)

(ح) وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية، ١٩٩٨. قرار أهلية التسجيل، الدايكوفول.
(http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00150, 2015-01-15)

(ط) وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية، ٢٠٠٩. مخاطر استخدام الدايكوفول على الضفادع الحمراء السوق في كاليفورنيا والمهددة بالانقراض على المستوى الفدرالي (*Rana aurora draytonii*) (http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/redleg-frog/dicofol/analysis.pdf, 2015-01-15).

إضافةً إلى مصادر المعلومات أعلاه أجري بحث في المؤلفات عن قواعد البيانات العامة وركز على المؤلفات العلمية الحديثة. وقد أدرجت قواعد البيانات التالية: قاعدة بيانات إيكوتوكسيكولوجي، قاعدة بيانات وقاية النباتات في الاتحاد الأوروبي، قاعدة بيانات مبيدات الآفات في الهيئة الأوروبية لسلامة الغذاء، قاعدة بيانات بوبميد (Pubmed)، قاعدة بيانات المصير البيئي في سايروز، البوابة الإلكترونية الكيميائية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، توكسنت، قاعدة بيانات فعالية المواد السرطنة، قاعدة بيانات نيتي (NITE)، غيستس (GESTIS)، مكتبة وشبكات معلومات هوليس لقاعدة بيانات المعارف، منظمة الصحة العالمية، إنكيم (Inchem) البرنامج الدولي بشأن السلامة الكيميائية، قواعد بيانات تحلل المواد الحفازة البيولوجية/التحلل البيولوجي، قاعدة بيانات مبيدات الآفات في شبكة العمل المتعلق بمبيدات الآفات (PAN)، محرك غوغل للبحث العلمي، محرك البحث الجامعي (U:search) (جميع الدوريات الإلكترونية).

١-٤ حالة المادة الكيميائية في إطار الاتفاقيات الدولية

٢٣ - يخضع الدايكوفول لعدد محدود من المعاهدات والاتفاقيات الدولية:

(أ) في كانون الأول/ديسمبر ٢٠٠٩ اقتُرح إضافة الدايكوفول الى المرفق الأول (حظر الإنتاج والاستخدام) ببروتوكول آرهوس بشأن الملوثات العضوية الثابتة في إطار اتفاقية التلوث الجوي البعيد المدى عبر الحدود. وخلصت فرقة العمل المعنية بالملوثات العضوية الثابتة (باستثناء خبير واحد) الى أن الدايكوفول يستوفي القيم العددية الإرشادية لمقرر الهيئة التنفيذية ٢/١٩٩٨. بيد أنه لم يُتخذ بعد أي إجراء نهائي بشأن الدايكوفول في إطار بروتوكول الملوثات العضوية الثابتة التابع لاتفاقية التلوث الجوي البعيد المدى عبر الحدود وذلك الى حين دراسة المسألة بصورة إضافية في إطار اتفاقية استكهولم. وفي كانون الأول/ديسمبر ٢٠١٣ قررت الهيئة التنفيذية لاتفاقية التلوث الجوي البعيد المدى عبر الحدود إرجاء أي مناقشات بشأن الدايكوفول الى ما بعد المؤتمر السابع للأطراف في اتفاقية استكهولم في عام ٢٠١٥[٢] (معلومات المرفق هاء لعام ٢٠١٥ من الولايات المتحدة الأمريكية)؛

(ب) وأدرجت لجنة أوسبار الدايكوفول في قائمة المواد الكيميائية ذات الأولوية (بحلول عام ٢٠٠٤). ويمكن الحصول على المزيد من المعلومات من الرابط: http://www.ospar.org/؛

(٢) http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2013/air/eb/ECE_EB.AIR_122_E.pdf.

(ج) وفي عام ٢٠١٢ قررت لجنة استعراض المواد الكيميائية التابعة لاتفاقية روتردام المتعلقة بتطبيق إجراء الموافقة المسبقة عن علم على مواد كيميائية ومبيدات آفات معينة خطرة متداولة في التجارة الدولية، أنه لا يزال يتعين، فيما يخص الدايكوفول، تقديم إخطار من منطقة أخرى خاضعة لإجراء الموافقة المسبقة عن علم، ولذلك فإنه لا يوصى في هذا الوقت بإدراج الدايكوفول في المرفق الثالث بالاتفاقية؛

(د) ومنذ عام ٢٠٠٩ أصبحت الإعفاءات المحددة لمادة الـ دي. دي. تي المدرجة في المرفق باء باتفاقية إستكهولم بوصفها مادة وسيطة في عملية إنتاج الدايكوفول، غير سارية ولم يعد بالإمكان إجراء عمليات تسجيل جديدة فيما يتعلق بهذه الإعفاءات. بيد أنه لا يزال يُسمَح بإنتاج واستخدام الـ دي. دي. تي كمادة وسيطة ضمن نظام مغلق محدد الموقع يتم تحويلها كيميائياً في عملية تصنيع مواد كيميائية أخرى لا تُظهِر، عند الأخذ في الاعتبار المعايير الواردة في الفقرة ١ من المرفق دال، خصائص الملوثات العضوية الثابتة، شريطة تقديم إخطار إلى الأمانة.

٢ - معلومات وجيزة ذات صلة بموجز المخاطر

٢-١ المصادر

٢-١-١ الإنتاج والاتجار والمخزونات

٢٤ - ظل الدايكوفول يُصنَّع من الـ دي. دي. تي التقني عن طريق إضافة الهيدروكسيل الى الـ دي. دي. تي (van de Plassche et al. 2003). وتوجد في العديد من البلدان لوائح تتعلق بمجموع الـ دي. دي. تي الكلي في الدايكوفول التجاري. وتقضي مواصفات منظمة الأغذية والزراعة (الفاو)/منظمة الصحة العالمية (123/TC/S/F) (١٩٩٢) بأن مجموع الـ دي. دي. تي الكلي أقل من ٠,١ في المائة. وفي الاتحاد الأوروبي وأستراليا والبرازيل وكندا والولايات المتحدة واليابان يساوي الحد الأقصى ٠,١ في المائة (van de Plassche et al. 2003). وأشار كيو وآخرون (٢٠٠٥) إلى أن المتطلبات القانونية في الصين بشأن شوائب الـ دي. دي. تي تقضي بألا تتعدى نسبتها ٠,٥ في المائة من الدايكوفول التقني وألا تتعدى ٠,١ في المائة من الدايكوفول التركيبي بحلول عام ٢٠٠٣. بيد أنه لا تزال توجد في السوق الصينية منتجات من الدايكوفول تحتوي على شوائب من الـ دي. دي. تي الكلي تزيد عن هذه المعايير، حتى بعد عام ٢٠٠٣. وأبلغ المؤلفون عن محتويات متوسطة من ٢،٤'- الـ دي. دي. تي، و٤،٤'- الـ دي. دي. تي المكلور، و٢،٤'- الـ دي. دي. إي، و٤،٤'- الـ دي. دي. تي، في ٢٣ تركيبة من تركيبات الدايكوفول المتوفرة تجارياً، تبلغ ١١,٤ و٦,٩ و٤,٤، و١,٧ في المائة على التوالي، ويعادل ذلك محتوى دي. دي. تي كلي قدره ٢٤,٤ في المائة. ودرس تورغوت (٢٠٠٩) تركيبات الدايكوفول في السوق التركية ووجد أن محتوى الـ دي. دي. تي الكلي في الدايكوفول التركيبي تتراوح بين ٠,٣ في المائة و١٤,٣ في المائة. وأبلغ عن محتوى قدره ٣,٥ في المائة من الـ دي. دي. تي الكلي في الدايكوفول المنتج في الهند (van de Plassche et al. 2003).

٢٥ - وتشير التقديرات إلى أن الإنتاج العالمي من الدايكوفول بين عامي ٢٠٠٠ و٢٠٠٧ وصل إلى ٥٠٠ ٥ طن/السنة، بينما قُدر الإنتاج في الولايات المتحدة بـ ١٦٠ طن/السنة للأعوام من ١٩٩٩ إلى ٢٠٠٤ (Hoferkamp et al. 2010). وتنتج إسبانيا زهاء ١٥٠٠ طن/السنة (تجري عملية التركيب في إيطاليا)، بينما أبلغ عن استخدام قدره ١٠٠ - ١٥٠ طن في عام ٢٠٠٠ (van de Plassche et al. 2003). وحتى عام ٢٠٠٦ كانت إسبانيا مصنعاً ومستهلكاً رئيسياً للدايكوفول في أوروبا (٩٠ طن في عام ٢٠٠٦) (OSPAR, 2008). وصنَّعت البرازيل زهاء ٩٠ طناً في السنة في عام ٢٠١٠ بيد أن هذا المعدل انخفض في السنوات التالية ليصل الى

١٨ طناً بحلول عام ٢٠١٣، ثم توقف الإنتاج بشكل كامل عام ٢٠١٤ عقب إبرام اتفاق بين الحكومة البرازيلية والجهات المنتجة. ومن المتوقع أن تُستخدم بشكل كامل/تُدمَّر المخزونات المتبقية في البرازيل بحلول عام ٢٠١٥ (Brazil, 2016).

٢٦ - وقُدمت الإخطارات التالية إلى سجل اتفاقية استكهولم لعمليات الإنتاج/الاستخدام المحدود في المواقع المغلقة (برنامج الأمم المتحدة للبيئة، ٢٠١٥[٣]). وفي البرازيل تنتج الدايكوفول شركة نورتوكس (طاقة المصنع ٠,٢ طن/اليوم)، إلا أن الإنتاج توقف عامي ٢٠٠٣ و٢٠٠٤ لأغراض الإنتاج ضمن نظام مغلق مُحدد الموقع. وبلغ الإنتاج والاستخدام في الهند عند تاريخ الإخطار (٢٧ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٦) ١٥٠ طناً. وينتج الدايكوفول في نظام مغلق في دفعات. واستناداً إلى الإخطار الذي قدمته الهند إلى الأمانة في ١٠ آذار/مارس ٢٠١٤ فقد جرى تمديد إنتاج واستخدام الـ دي. دي. تي كمادة وسيطة في مواقع محددة ضمن نظام مغلق لأغراض إنتاج الدايكوفول، حتى ١٥ أيار/مايو ٢٠٢٤ (UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1). وبلغ الإنتاج والاستخدام في الصين عند تاريخ الإخطار (٢ شباط/فبراير ٢٠٠٥) ٣٠٠٠ إلى ٤٠٠٠ طن. واستخدم ما نسبته ٨٠ في المائة تقريباً من الـ دي. دي. تي كمادة وسيطة في إنتاج الدايكوفول. وتوجد ست شركات لديها القدرة على إنتاج الدايكوفول (UNEP 2015).

٢٧ - وكانت الصين أحد المنتجين الرئيسيين للـدي. دي. تي التقني والدايكوفول، حيث أنتجت زهاء ٩٧ ٠٠٠ طن من الـدي. دي. تي التقني بين عامي ١٩٨٨ و٢٠٠٢. ويستخدم أكثر من نصف هذه الكمية (زهاء ٥٤ ٠٠٠ طن) في تصنيع الدايكوفول (٤٠ ٠٠٠ طن) (Qiu et al. 2005). وتتوزع الشركات المسجلة لإنتاج الدايكوفول التقني وتركيباته في الصين على ١٣ إقليماً وبلدية. وفي عام ٢٠١٣ توقفت آخر جهة متبقية منتجة للدايكوفول التقني في الصين عن إنتاج هذه المادة، وأغلقت في عام ٢٠١٤ خط إنتاج الدايكوفول التقني فيها. وبموجب رسالة مؤرخة في ٢٨ شباط/فبراير ٢٠١٤ أخطرت الصين الأمانة بأنها سحبت اعتباراً من أيار/مايو ٢٠١٤ استخدام الـ دي. دي. تي كمادة وسيطة في مواقع محددة ضمن نظام مغلق بدايةً من حزيران/يونيه ٢٠١٤ (UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1-Corr.1).

٢٨ - وفي الهند تبلغ الطاقة الإنتاجية لشركة هندوستان لمبيدات الحشرات المحدودة المملوكة للدولة، وهي الجهة الوحيدة المعروفة المنتجة للدايكوفول في الوقت الحالي، ١٥٠ طن/السنة من الدايكوفول (الصفحة الرئيسية للشركة على الإنترنت[٤])، ولا تزال هذه الشركة تصنع الدايكوفول بمتوسط إنتاج سنوي قدره ٥٠ طن تقريباً (Li et al. 2014a). ولا يمكن الحصول من المؤلفات على بيانات بشأن الإنتاج الحالي لدى جهات منتجة محتملة أخرى، مثل شركة داو للعلوم الزراعية وشركة أداما للحلول الزراعية المحدودة (سابقاً، صناعات ماختشيم أغان المحدودة).

٢٩ - وفي عام ٢٠١١ نشرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة أمراً بشطب الدايكوفول اختيارياً بناءً على طلب من الجهة المسجلة (شركة ماختشيم أغان بأمريكا الشمالية، المحدودة). وسمحت المخزونات الحالية للجهة المسجلة بإعادة تركيبها في شكل منتجات للاستخدام النهائي وبيعها حتى علم ٢٠١٣. وسمح لجهات أخرى بالبيع والتوزيع حتى عام ٢٠١٣. وفي عام ٢٠١٢ صدر حكم نهائي بإلغاء معظم أذونات مخلفات الدايكوفول. وبقيت أذونات الاستيراد لاستخدامها في مزارع الشاي إلى حين اتخاذ قرار بشأنها في المستقبل (معلومات المرفق هاء، الولايات المتحدة الأمريكية، ٢٠١٥).

---

(٣) http://chm.pops.int/Implementation/Exemptions/RegisterofSpecificExemptions/tabid/1133/.

(٤) http://www.hil.gov.in/DICOFOL%20.html.

٢-١-٢ الاستخدامات

٣٠ - يستخدم الدايكوفول كمبيد للحلم في الكثير من البلدان حول العالم، وأبلِغ عن استخدامه في الغذاء وعلف الحيوانات والمحاصيل النقدية بما في ذلك التفاح والحمضيات وثمار الليشي واللونجان والكمثرى والخضروات الورقية والشاي والقطن (Li et al. 2014a). واستخدم الدايكوفول أيضاً على نباتات الزينة مثل السحلب. وفي السنغال استخدم الدايكوفول على البصل والبطيخ والبطاطس ومحاصيل الفلفل (Jepson et al. 2014). وفي المكسيك يوجد ١٧ تسجيلاً للدايكوفول الذي يسمح باستخدامه على الباذنجان والفلفل الحار والفراولة والليمون والتفاح والبرتقال والكمثرى والبطيخ واليوسف أفندي والقريب فروت والكرم وثمار الحمضيات وشجيرات الزينة ونباتات الزينة والمشاتل (تعليق من المكسيك، أيار/مايو ٢٠١٥، لمشروع موجز مخاطر الدايكوفول، لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة). وفي البرازيل استخدم الدايكوفول كمبيد للقراديات على القطن والحمضيات والتفاح، بيد أن هذا الاستخدام حُظر بعد إلغاء تسجيل استخدام الدايكوفول كمبيد آفات في عام ٢٠١٥ (Brazil, 2016). وأُبلِغ عن أن استخدام الدايكوفول مقيد أو محظور في معظم البلدان المتقدمة. ففي كندا لا يسمح باستخدام الدايكوفول منذ عام ٢٠١١ ولن يسمح باستخدامه في الولايات المتحدة بعد عام ٢٠١٦ (Li et al. 2014a، معلومات المرفق هاء، الولايات المتحدة الأمريكية، ٢٠١٥). ويحظر استخدام الدايكوفول في الاتحاد الأوروبي، وإندونيسيا، وبنن، وسويسرا، والعراق، وعمان، وغينيا، وكوت ديفوار، والمملكة العربية السعودية، وموريتانيا، واليابان (معلومات المرفق هاء، ٢٠١٥، تعليقات من العراق وكوت ديفوار، في أيار/مايو ٢٠١٥، لمشروع موجز مخاطر الدايكوفول الذي أعدته لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة، ومن إندونيسيا خلال الاجتماع الحادي عشر للجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة).

٣١ - واستناداً إلى مجموعة من الدراسات الاستقصائية للمؤلفات والدراسات الاستقصائية الميدانية والاتصالات الشخصية قَدَّر لي وآخرون (Li et al. 2014a) الاستخدام الكلي العالمي للدايكوفول بـ ٢٠٠ ٢٨ (طن) على فترة ١٣ عاماً من عام ٢٠٠٠ إلى عام ٢٠١٢، وتركز الاستخدام بصورة رئيسية في آسيا (٧١٩ ٢١ طن) تليها أمريكا الشمالية (٨١٧ ١ طن) ثم أوروبا (٧٤٥ ١ طن) فأمريكا اللاتينية (٥٣٨ ١) فأفريقيا (٤٣٤ ١ طن) وأوقيانوسيا (١٣ طن). وكان الاستخدام المقدر لكل قارة في عام ٢٠١٢ كما يلي: آسيا ٦١٩ طن (بصورة رئيسية في الصين ٥٣٠ طن والهند ٤٣ طن)، أمريكا الشمالية (الولايات المتحدة الأمريكية) ٣٣ طن، أمريكا اللاتينية ٣٨ طن، أفريقيا ٣٦ طن، أوقيانوسيا زهاء طن واحد. وتشير التقديرات إلى نسبة ٧٦,٨ في المائة من الاستخدام خلال الفترة من عام ٢٠٠٠ إلى ٢٠١٢ كان في آسيا وبصورة رئيسية في الصين (٦٩,١ في المائة من الاستخدام الكلي). بيد أنه خلال نفس الفترة انخفض استخدام الدايكوفول حسب التقديرات بما نسبته ٧٥ في المائة في الصين (من ٠١٣ ٢ طن إلى ٥٣٠ طن)، وبنسبة ٦٩ في المائة في الهند (من ١٤٥ طن إلى ٤٣ طن)، وبنسبة ٩٠ في المائة في الولايات المتحدة الأمريكية (من ٣٢٤ طن إلى ٣٣ طن) حيث تركز معظم الاستخدام في كاليفورنيا وفلوريدا. وبلغ الانخفاض في الاستخدام العالمي المقدر من عام ٢٠٠٠ (٣٥٠ ٣ طن) إلى عام ٢١٠٢ (٧٣٠ طن) زهاء ٨٠ في المائة. وبلغ متوسط معدلات الاستخدام ١,٣ كغم/هكتار، و٠,٤٤ كغم/هكتار، و٠,٣١ - ٠,٤٥ كغم/هكتار في الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا والصين، على التوالي Li et al. 2014a).

٣٢ - وفي أوروبا تشير التقديرات إلى أن استخدام الدايكوفول انخفض من ٣١٧ طن إلى ٣٢ طن خلال الفترة بين عامي ٢٠٠٠ و٢٠٠٩ (Li et al. 2015). ووفقاً لبيانات الانبعاثات التقديرية التي نشرها فان دير غون وآخرون (٢٠٠٧) فإن البلدان المستهلكة الرئيسية في عام ٢٠٠٠ هي إسبانيا وإيطاليا وتركيا ورومانيا

وفرنسا. وفي الاتحاد الأوروبي ينتهي الأجل النهائي لاستخدام الدايكوفول في منتجات وقاية النباتات في عام ٢٠١٠ على أقصى تقدير وفقاً لمقرر المفوضية 2008/764/EC[٥]. إضافةً إلى ذلك فقد حُظرت جميع الاستخدامات غير الزراعية وفقاً للائحة تنظيم منتجات المبيدات الحيوية 528/2012 (EC)[٦]. وفي عام ٢٠١٠ أرسِل استبيان بشأن الدايكوفول، خاص بالأمر التوجيهي للإطار المائي 2000/60/EC، إلى الدول الأعضاء في الاتحاد الأوروبي. وأبلغت فرنسا عن مبيعات قدرها ٢,٨ طن في عام ٢٠٠٨ و٢,٣ طن في عام ٢٠٠٩ بينما أبلغت إيطاليا عن مبيعات قدرها ٦,٨ طن في عام ٢٠٠٨ (Entec UK Limited, 2011).

٣٣ - وبموجب الإعلان ١١ لعام ١٩٩٧ الصادر عن وزارة الزراعة في الصين حُظر استخدام الدايكوفول على نباتات الشاي. وأكد الإعلان الوزاري الزراعي ١٩٩ لعام ٢٠٠٢ مجددا حظر استخدام الدايكوفول على نباتات الشاي. وفي الوقت الحالي يقتصر الاستخدام المسجل للدايكوفول في الصين على الوقاية من الحلم العنكبوتي الأحمر (*Tetranychus cinnbarinus*) والحلم العنكبوتي من النوع (*Tetranychus viennensis*) والحلم المسبب للصدأ من النوع (*Phyllocoptruta oleivora*) على القطن والحمضيات وأشجار التفاح (معلومات المرفق هاء، الصين). وقد انخفض حصة الدايكوفول في سوق مبيدات القراديات في الصين من ٢٧ في المائة (في عام ١٩٩٩) إلى أقل من ٨ في المائة بعد عام ٢٠٠٨ (Li et al. 2014a).

٣٤ - وباختصار فإن البيانات التي قدمها لي وآخرون (2014a)، إضافةً إلى مصادر المؤلفات الأخرى المشار إليها أعلاه، تشير على الأرجح إلى اتجاه تنازلي في الاستخدام العالمي للدايكوفول، وهو اتجاه ربما يكون قد استمر بعد فترة الدراسة الملاحظة (٢٠٠٠ - ٢٠١٢). وبناءً على ذلك يمكن تقدير أن الاستخدام العالمي الحالي للدايكوفول هو أقل بكثير من ١٠٠٠ طن/السنة، وهو أقرب في الوقت الحالي، على الأرجح، للإنتاج المعروف البالغ ٥٠ طناً/السنة في آسيا.

٢-١-٣ الإطلاقات إلى البيئة

٣٥ - يمكن أن تحدث الإطلاقات الرئيسية إلى البيئة من عمليات الإنتاج والاستخدام المهني أو الخاص وما ينتج عن ذلك من نفايات. وقدر لي وآخرون (2014a)، من خلال نماذج بيركلي ترنت العالمية (BETR-Global)، الإسهام العالمي الفعلي للدايكوفول وخلص إلى أنه، من جملة الـ ٢٠٠ ٢٨ طن من الدايكوفول المقدر استخدامها بين عامي ٢٠٠٠ و٢٠١٢، بقي ٧٣١ طناً في البيئة. وتشير نتائج النموذج أيضاً إلى اتجاه تنازلي للانبعاثات بعد عام ٢٠٠٨ نتيجةً لانخفاض الإطلاقات بما يقدر بـ ١٠٠٠ طن في السنة، وتتوافق هذه النتائج بشكل أكبر مع المعدلات الحالية. وقدروا أيضاً أن ١,٩ طن من الدايكوفول قد ترسبت في المنطقة القطبية الشمالية، بينما ترسبت ٢,٢ طن في أنتاركتيكا نتيجةً للانتقال البعيد المدى. وهذه بيانات مُنمذجة لا تُقاس ميدانياً.

٣٦ - وينتج الدايكوفول ضمن نظام مغلق إلا أن الإطلاقات يمكن أن تحدث نتيجةً لممارسات الإنتاج غير الجيدة. ووصف لي وآخرون (٢٠١٤) إطلاقات الـ دي. دي. تي والديوكسين والفيوران من عمليات إنتاج الدايكوفول ضمن النظم المغلقة في الصين. وتقدر الكميات السنوية من الـ دي. دي. تي الكلي و٤،٤'-الـ دي. دي. تي التي تنطلق بشكل مباشر إلى البيئة من خلال استخدام الدايكوفول بـ ٤٨٠ ٩ كغم و٠٨٠ ١ كلغم على التوالي. ومن واقع أنماط انتشار الديوكسنات الثنائية البنزين المتعددة الكلور/الفيورانات الثنائية البنزين

(٥) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32008D0764.

(٦) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=OJ:L:2012:167:TOC.

المتعددة الكلور أشير إلى أن المسار الرئيسي لتكون هذه المركبات ينطوي على تصنيع السلائف أثناء إنتاج الدايكوفول في عملية النظام المغلق التي يقدر أنها تؤدي إلى حدوث إطلاقات سنوية إلى البيئة قدرها ٠,١٧ غم بمكافئ السمية الدولي من هذه الشركة على وجه التحديد (Li et al. 2014).

٢-٢ المصير البيئي

٢-٢-١ مقاومة التحلل

التحلل اللاحيوي

٣٧- كلا آيسومري الدايكوفول قابلان للتحلل المائي الذي يعتمد معدله على الرقم الهيدروجيني (pH). وقد تحلل ٢،٤'-الدايكوفول مائياً بأعمار نصف قدرها ٤٧ يوماً عند رقم هيدروجيني قدره ٥، و٨ ساعات عند رقم هيدروجيني قدره ٧، و٩ دقائق عند رقم هيدروجيني قدره ٩. أما ٤،٤'-الدايكوفول فقد تحلل مائياً بأعمار نصف قدرها ٨٥ يوماً عند رقم هيدروجيني قدره ٥، و٦٤ ساعة عند رقم هيدروجيني قدره ٧، و٢٦ دقيقة عند رقم هيدروجيني قدره ٩ عند درجة حرارة ٢٥مْ (IUCLID cited in Rasenberg, 2003; US EPA 1998). ويبدو أن ناتج التحلل الرئيسي في هذه الدراسات، وهو الآيسومر ١،٢،١'،٤'- و١،٤،١'،٤'- للبنزفينون الثنائي الكلور، يقاوم المزيد من التحلل (لم تحدد الكميات في دراسة وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة، ١٩٩٨). وقد عُزلت المستقلبات الأخرى الناتجة عن تحلل ٤،٤'-الدايكوفول لكنها لم تُحدد (US EPA 1998). ووفقاً لبويثلنج وآخرون (٢٠٠٩) فإنه يتعين أيضاً تقييم احتمال تكوُّن المزيد من نواتج التحلل الأكثر مقاومةً للتحلل، وذلك فيما يخص جميع الملوثات العضوية الثابتة.

٣٨ - وعند رقم هيدروجيني قدره ٥ كان عمر النصف للآيسومر الرئيسي للدايكوفول، وهو ٤،٤'- الدايكوفول، ٨٥ يوماً، مستوفياً بذلك القيمة الحدية لمقاومة التحلل في الماء، وهي ٦٠ يوماً (UNEP/POPS/POPRC.10/10). إن القيمة الدنيا للرقم الهيدروجيني لزهاء ٦٨٠ (١٤ في المائة) مستجمعاً من بين ٨٣٧ ٤ مستجمعاً من مستجمعات المياه، مثل البحيرات والأنهار في بلدان الشمال الأوروبي (الدانمرك، بريطانيا العظمى، إيرلندا، فنلندا، النرويج، السويد، إستونيا) هي أقل من أو تساوي ٦، كما أن الرقم الهيدروجيني في ١٣٩ (٣ في المائة) مستجمعاً يقل عن أو يساوي ٥. واستقيت هذه البيانات من بنك بيانات القاعدة المائية الصادر عم وكالة البيئة الأوروبية (٢٠١٥)[٧]. وأبلغ بيانتز وآخرون (٢٠٠٤) وهويز وآخرون (٢٠٠٢) وميشيلوتي وآخرون (٢٠٠٢) عن قيم رقم هيدروجيني حمضية إضافةً إلى القيم المتعادلة أو القلوية في العديد من البحيرات والبرك في المنطقة القطبية الشمالية. أما الرقم الهيدروجيني للأنهار ذات المياه السوداء التي توجد في العديد من المناطق حول العالم (أستراليا، ومنطقة الأمازون، وأوروبا، وإندونيسيا، وحوض أورينوكو والمناطق الشمالية والجنوبية للولايات المتحدة) فهو ٥ تقريباً في العادة (الخطيب وآخرون ٢٠٠٧)، بيد أن قيم الرقم الهيدروجيني لبعض أنهار المياه السوداء يمكن أن تكون أعلى من ذلك (Horbe and da Silvia 2009, Rousu 1999). وفي الختام فإن الدايكوفول، استناداً إلى الأدلة المقدمة، يشكل مصدر قلقٍ على الأرجح فيما يخص الأجسام المائية التي تتميز بظروف حمضية طبيعية.

(٧) http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-rivers-6.
http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/waterbase-lakes-10.

٣٩ - وتظهر بيانات التجارب المتعلقة بالتحلل الضوئي المائي للدايكوفول عند رقم هيدروجيني قدره ٥ أن ٢،٤'-الدايكوفول يتحلل ضوئياً بزمن تحلل نصفي قدره ١٤,٨ يوماً وأن ٤،٤'-الدايكوفول يتحلل ضوئياً بعمر نصف قدره ٩٢,٥ يوماً (US EPA, 1998). وإذا صُححت قيم التحلل النصفي للعينات الضابطة فإنها تساوي ٢٧,٥ يوماً لـ٢،٤'-الدايكوفول و٢٤٤ يوماً لـ٤،٤'-الدايكوفول على التوالي (US EPA, 2009). وأبلغت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) عن عمري نصف عند تحلل الدايكوفول الضوئي في التربة قدرهما ٥٦ و٢١ يوماً للآيسومر ٢،٤'-الدايكوفول والآيسومر ٤،٤'-الدايكوفول على التوالي. وفي إسبانيا أبلغ عن أعمار نصف قدرها ٣٠ يوماً لكلا الآيسومرين في التربة عند تحلل الدايكوفول ضوئياً (٢٠٠٦). بيد أن دراسات التحلل الضوئي للدايكوفول تفتقر إلى معلومات تتعلق بالطيف الضوئي والمخطط البياني للاستشراب على طبقة رقيقة (TLC). وكُشِف عن وجود ٤،٤'-الـ دي. دي. دي والبنزهايدرول الثنائي الكلور بنسبة قدرها ٤,٥ في المائة و٢٠ في المائة من الإشعاع المستخدم على التوالي (Spain, 2006). وخلصت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) إلى أنه من غير المتوقع أن يمثل التحلل الضوئي مساراً مهماً لتبدد الدايكوفول في البيئة.

٤٠ - يبلغ عمر النصف المقدر للدايكوفول في الغلاف الجوي، استناداً إلى تفاعله مع جذور الهيدروكسيل، ٣,١ يوماً، باستخدام تركيز جذر الهيدروكسيل الافتراضي في الغلاف الجوي وهو ١,٥ × ١٠^{٦} جزيء/سم^{٣} خلال ساعات النهار في وجود ضوء الشمس وفقاً لبرنامج اوبوين الحاسوبي لتقدير القابلية للتأكسد في الغلاف الجوي (EPISUITE v4.11TM)[٨]. وباستخدام تركيز أقل لجذر الهيدروكسيل قدره ٥ × ١٠^{٥} جزيء/سم^{٣}، وهو تركيز يستخدم بشكل عام كمتوسط يومي في هواء خالي من التلوث نسبياً في الاتحاد الأوروبي (EC 2003)، بلغ عمر النصف في الغلاف الجوي ٤,٧ يوماً. وتجدر الإشارة إلى أن معدلات تفاعل جذور الهيدروكسيل تتفاوت حسب المكان والزمان تبعاً لمتوسط ضوء الشمس اليومي، كما أن التركيز ٥ × ١٠^{٥} جزيء/سم^{٣} قد لا يكون هو التركيز النموذجي في خطوط العرض شمال الكرة الأرضية نظراً لأن تركيزات جذور الهيدروكسيل تنخفض مع خطوط العرض. علاوةً على ذلك فإن برنامج اوبوين يقدر معدل تفاعل الطور الغازي للتفاعل بين جذور الهيدروكسيل والمادة الكيميائية عند ٢٥مْ. بيد انه استناداً إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية (انظر الفرع ١-١) فإن الدايكوفول يمكن أن يوجد في الهواء في الطور الغازي والطور الجسيمي (HSDB, 2015). وتشير قيم امتصاص الضوء المبلغ عنها للدايكوفول عند أطوال موجية تزيد عن ٢٩٠ نانومتر على أن التحلل الضوئي يمكن أن يمثل عملية تحلل مهمة في الغلاف الجوي (Chen et al. 1984 cited in HSDB, 2015). ودرس رينا وآخرون (٢٠١١) آليات التحلل الضوئي الافتراضية للدايكوفول من خلال حسابات النظرية الوظيفية للكثافة. ووجد المؤلفون أن مهاجمة جذور الهيدروكسيل للرابطة بين ذرتي الكربون ٧ و٨ وإضافة الهيدروكسيل لذرة الكربون ١٢ في الدايكوفول هي مسارات مفضلة. إلى جانب ذلك تم تحديد ناتج رئيسي من نواتج التفاعل، $(C_6H_4Cl)_2CO$، وهو سليفة لتكوين الديوكسينات الثنائية البنزين المتعددة الكلور والفيورانات الثنائية البنزين المتعددة الكلور، والمركب C_6H_4ClOH(4-CP).

التحلل الحيوي

٤١ - في اختبار سابق التجهيز للقدرة على التحلل البيولوجي أُجري وفقاً للمبادئ التوجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي المتعلقة بالاختبارات (301C) وصل الدايكوفول (بتركيز قدره ١٠٠ ملغم/ل وهو تركيز أعلى من الذوبانية في الماء وقدرها ١ ملغم/ل) إلى ما نسبته صفر في المائة من الطلب البيولوجي على

(٨) http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm.

الأكسجين النظري الخاص به في ظرف ٤ أسابيع باستخدام لقاح من حمأة منشطة بتركيز قدره ٣٠ ملغم/ل (Japanese NITE database, 2015)[٩].

٤٢ - وقيَّم أوليفيرا وآخرون (٢٠١٢) مصير وسلوك الدايكوفول أثناء معالجة المياه العادمة. ودرس المؤلفون على وجه الخصوص التحلل البيولوجي للدايكوفول أثناء المعالجة الهوائية للمياه العادمة وأثناء التحلل البيولوجي اللاهوائي للحمأة باستخدام الدايكوفول الموسوم بالنظير ^{14}C. وحُددت كميات مخلفات الدايكوفول وكذلك ناتج التحلل البنزوفينون الثنائي الكلور إلا أن معدل استعادة الدايكوفول في المياه العادمة بلغ زهاء ٦٠ في المائة فقط تقريباً. وبعد سبعة أيام من المعالجة الهوائية ارتبط ٥٥ إلى ٦٠ في المائة من الإشعاع المستخدم بالحمأة المنشطة (١٤ في المائة دايكوفول، ٤١ في المائة ٤،٤'-بنزوفينون ثنائي الكلور، و٤٥ في المائة مياه عادمة (٥ في المائة دايكوفول موسوم بالنظير المشع المستخدم، و٤٠ في المائة مستقلبات غير معروفة موسومة بالنظير المشع المستخدم)). ويعد المعالجة الهوائية تمعدن ما نسبته ٠.١ في المائة فقط من الإشعاع المستخدم على الدايكوفول. وبعد ١٨ يوماً من المعالجة اللاهوائية وُجد أن الحمأة تحتوي على ٣ في المائة فقط من الدايكوفول و٥ في المائة فقط من ٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور بينما ارتبط ما نسبته ٧٠ في المائة من الإشعاع المتبقي في الحمأة بمستقلبات أخرى. وبناءً على ذلك فإن هذه الدراسة تدل على أن الدايكوفول يمكن أن يتحلل (في النظام الذي خضع للدراسة) إلى مركبات أخرى لكنه لا يتمعدن. بيد أنه لا يتوقع أن تكون منشآت معالجة حمأة المجارير المستقبل الرئيسي للدايكوفول، لذلك فإن هذا المسار من مسارات التخلص قد لا يكون هو الأهم فيما يتعلق باستخدام الدايكوفول.

٤٣ - وفي اختبار على المياه/الرواسب في المختبر اشتمل على نظامين مختلفين من المياه/الرواسب (باستخدام طرائق معتمدة من جانب الاتحاد الأوروبي مبينة بالتفصيل في الأمرين التوجيهيين 91/414/EEC و95/36/EC الصادرين عن المجلس، بروتوكولات المصير البيئي الصادرة عن جمعية السموم البيئية والكيمياء (SETAC)، والممارسات المختبرية الجيدة، وضُبط الرقم الهيدروجيني للمياه ليكون ٧,١ و٧,٩ عند ٢٠ درجة مئوية) تراوحت قيم زمن التحلل النصفي (DT_{50}) في كامل نظام المياه/الروسب بين ٧ و١٣ ساعة لـ٤،٤'-الدايكوفول وأقل من ساعتين لـ٤،٢'-الدايكوفول. وحدث تراكم آيسومري في الرواسب للمستقلبات الرئيسية في نهاية التجربة بعد ١٠٠ يوم لـ٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور (٢٢ في المائة من الإشعاع المستخدم)، و٤،٤'-حامض البنزيليك الثنائي الكلور (١٠ في المائة من الإشعاع المستخدم)، و٤،٢'-البنزهايدرول الثنائي الكلور (٤٠ في المائة من الإشعاع المستخدم). والمستقلبات الأخرى التي تزيد نسبة الإشعاع المستخدم المرتبط بها عن ١٠ في المائة في هذه الدراسات هي: ٤،٢'-البنزوفينون الثنائي الكلور، و٤،٤'-البنزهايدرول الثنائي الكلور، و٤،٤'-٢،٢-ثاني كلوريد-١،١،-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول، و٤،١،٢،١-حامض البنزيليك الثنائي الكلور (UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13, Spain, 2006). وهناك حاجة لإجراء دراسة جديدة على الماء/الرواسب عند رقم هيدروجيني يزيد عن ٧ بهدف تقييم مصير الدايكوفول في البيئة المائية (Spain, 2006 in UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13). وأشارت دراسة أجراها ويكس (٢٠٠٢) (مشار إليها في دراسة راسنبيرغ، ٢٠٠٣) إلى أنصاف أعمار في الرواسب للبنزفينون الثنائي الكلور والبنزهايدرول الثنائي الكلور وحامض البنزيليك الثنائي الكلور تقع في المدى من ٧ إلى ١٣ يوماً، ومن ١٩٧ إلى ٤٢٩ يوماً، ومن ٢٤ إلى ١٧٤ يوماً، على التوالي. وأشار بيلفرويد وآخرون (٢٠٠٥) إلى أن البنزوفينون الثنائي الكلور يتحلل منتجاً الكحول

(٩) http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/detail.action?request_locale=en&cno=115-32-2&mno=4-0226 (Reports: Dicofol (The results of the investigation)).

المناظر أو جزيئات الكاربوكسيلات (البنزهايدرول الثنائي الكلور وحامض البنزيليك الثنائي الكلور)، وتتحلل هذه النواتج بمعدلات مختلفة في الرواسب. ويبلغ عمر النصف للحامض في الرواسب أقل من ٦ أشهر بينما يزيد عن ٦ أشهر للبنزهايدرول. بيد أنه لم يُشَر للوسائط ولا للمصادر فيما يخص هذه النتائج. ووفقاً للإفادات الواردة في المرفق هاء (٢٠١٥) من الولايات المتحدة الأمريكية فإن من المتوقع أن يتفرق الدايكوفول في الرواسب استناداً إلى معامل تفرق في الأوكتانول والماء قدره ٦,٠٦ ومعامل تفرق في الأوكتانول والكربون قدره ٧,٠٦٠ مل/غم. وذكرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية (٢٠٠٩) أن دراسات الأيض اللاهوائي في التربة (برقم هيدروجيني قدره ٧,٩) تشير إلى أن الدايكوفول يتحلل بسرعة نسبياً في الرواسب بعمر نصف يقل عن ٣٠ يوماً. وأبلغ اكسيا (٢٠٠٨) عن تبدد معزز للدايكوفول عن طريق نباتات الزنبق المائي في دراسة مختبرية، رغم أنه لا يُعرف عن وجود دراسات أخرى تؤكد قابلية هذه النتائج للتكرار.

٤٤ - وفي دراسات للتحلل الهوائي في التربة في ظروف المختبر (٢٠ و٢٥مْ) تحلل ٢،٤'-الدايكوفول بسرعة أكبر من ٤،٤'-الدايكوفول. وتظهر البيانات أن معدل التحلل كان الأسرع في أنواع التربة التي تتميز برقم هيدروجيني أعلى. وفي دراسة طُبقت فيها الممارسات المختبرية الجيدة ونفذت وفقاً لاشتراطات الاتحاد الأوروبي (الأمر التوجيهي للمجلس 91/414/EEC، المرفق الثاني، النقطة ٧-١-١-٢-١)، بلغت قيمتا زمن التحلل النصفي المبلغ عنهما ١٨ و٢٠٤ أيام، في تربة يبلغ رقمها الهيدروجيني ٨,٤، فيما يخص ٢،٤'-الدايكوفول و٤،٤'-الدايكوفول، على التوالي، عند درجة حرارة قدرها ٢٠ درجة مئوية. وفي نوعي التربة الأوروبيتين الأخريين (الرقم الهيدروجيني ٤,٩ و٦,٧) لم يلاحظ حدوث تحلل في ظروف الدراسة لـ٤،٤'-الدايكوفول. أما زمن التحلل النصفي لـ٢،٤'-الدايكوفول فبلغ ٤٦٨ يوماً في التربة الطينية الطفالية (الرقم الهيدروجيني ٦,٧٩) بينما لم يلاحظ حدوث تحلل في التربة الأخرى. وكان التمعدن منخفضاً (Spain, 2006 cited in UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13). ووجدت دراسات الأيض التوجيهية على التربة التي أجرتها وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة أن زمن التحلل النصفي يبلغ ٨,٥ و٣١,٥ يوم لـ٢،٤'-الدايكوفول و٢،٤'-الدايكوفول (في تربة سلتية طفالية وتربة سلتية طفالية عند درجة حرارة ٢٠مْ ورقم هيدروجيني قدره ٧,٥ و٧,٨، مع تطبيق الممارسات المختبرية الجيدة). ووفقاً لنتائج دراسات التحلل في التربة ونتائج دراسات التحلل المائي فإن تحلل الدايكوفول يعتمد على قيمة الرقم الهيدروجيني (Spain, 2006). وتتمتع الكثير من المناطق خصوصاً في شمال أوروبا بأنواع تربة يقل الرقم الهيدروجيني لها عن ٧ (Böhner et al. 2008). ويمكن الحصول على بيانات الرقم الهيدروجيني لأنواع التربة على مستوى العالم من برنامج الغلاف الجيولوجي والغلاف الحيوي الدولي (IGBP-DIS) (١٩٩٨). وفي إفادة السويد المدرجة في المرفق هاء (٢٠١٥) التي تشير إلى تقييم للسمية الإيكولوجية أجري في عام ١٩٨٨، خُلِص إلى أن الدايكوفول التجاري المتوفر في ذلك الوقت بطيء التحلل (زمن تحلل نصفي ١٠ - ٢٠٥ أيام) كما أنه لا يستمر في التحلل لكي يصل إلى التمعدن الكامل.

٤٥ - وأشارت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) إلى أنه في دراسات المحاكاة على التربة في المختبر تحلل ٢،٤'-الدايكوفول بعمر نصف قدره ٨,٥ يوم في تربة طينية بينما تحلل الآيسومر ٤،٤'-الدايكوفول بعمر نصف قدره ٣٢ يوماً في تربة سلتية طينية (الرقم الهيدروجيني يتراوح من ٧,٥ إلى ٧,٩). وكانت المستقلبات الرئيسية للآيسومر ٤،٤'-الدايكوفول هي ٤،٤'-٢،٢-ثاني كلوريد-١،١،-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول، و٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور، و٣-هيدروكسي-٤،٤'-ثاني كلوريد البنزوفينون (3-OH-p,p'-DCBP). وشكلت المخلفات المتطايرة نسبة ٢١ - ٢٢ في المائة وأكثر من ٤ في المائة من الكميات المستخدمة بينما شكلت المخلفات غير القابلة للاستخلاص نسبة ١٠ -١٥ في المائة ومن ٥٧- ٦١ في المائة من الكميات المستخدمة بعد ١٢ شهراً للآيسومرين ٤،٤'- و٢،٤'-، على التوالي (US EPA 1998). وتحلل المركب الأساسي ونواتج التحلل الرئيسية المهمة (بما في ذلك الآيسومرين ٢،٤'- و٤،٤'- للبنزوفينون

الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢-ثاني كلوريد-١،١،-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول، والبنزهايدرول الثنائي الكلور والبنزوفينون الثنائي الكلور الهيدروكسيلي) بأعمار نصف قدرها ١٠٤,٥ يوماً و٣١٣ يوماً (الرقم الهيدروجيني ٧,٥ و٧,٨) في دراستي أيض على التربة للآيسومرين ٤،٢'-الدايكوفول و٤،٤'-الدايكوفول، على التوالي (US EPA 2009). كذلك حُدِّد عمرا نصف قدرهما ٦ وأقل من ٣٠ يوم لآيسومري الدايكوفول ٤،٤'- و٤،٢'- على التوالي بعد الاستقلاب اللاهوائي في التربة (عند رقم هيدروجيني قدره ٧,٩ و٧,٨) (US EPA 2009).

٤٦ - وذكرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (١٩٩٨) أن الدايكوفول تبدد من سطح التربة، في دراسات الرصد الإيكولوجية التي أجريت في فلوريدا وكاليفورنيا، بنصف عمر يتراوح من ٥٨ إلى ١١٣ يوماً. وفي دراسة للتبدد على القطن في كاليفورنيا تبددت نصف مخلفات الدايكوفول في أقل من ٧ أيام. وفي دراسة أخرى للتبدد على الفراولة في كاليفورنيا وُجِد أن زمن التبدد النصفي يبلغ ٢٢ يوماً للآيسومر ٤،٢'-الدايكوفول و٧٢ يوماً للآيسومر ٤،٤'-الدايكوفول. وتراوح نصفا العمر للآيسومرين ٤،٤'- و٤،٢'-البنزوفينون الثنائي الكلور في كلتا الدراستين في كاليفورنيا بين ٢٩ و٤٥ يوماً، و٥٥ و١٣٢ يوماً، على التوالي (US EPA 2009). وأجرى كوماري ودوهان (٢٠١١) تجربة حقلية في الهند لتقييم مقاومة مخلفات الدايكوفول للتحلل في القطن وفي التربة بعد عملية الرش. وقد تبددت المخلفات بصورة تامة تقريباً من التربة في غضون ٦٠ يوماً (عمر النصف التبددي ٩ أيام). بيد أنه تم إزالة الأمونيا من التربة كما أن طريقة الكشف لم توضح أسباب الكميات التحليلية المفقودة. واكتشف وجود مخلفات الدايكوفول في أنسجة القطن وبذوره. ولم يقس أو المؤلفون يشيروا إلى نواتج تحلل. وأبلغت تجربة ميدانية عند ٢٦مْ ورقم هيدروجيني قدره ٥,٩ عن عمر نصف تبددي قدره ٤٠ إلى ٥٠ يوماً (مؤلف الدراسة هوفمان، ١٩٩٨، معلومات المرفق هاء، ٢٠١٥، السويد). بيد أنه لا يمكن حساب قيمة زمن التبدد النصفي في هذه الدراسة وفقاً لإسبانيا (٢٠٠٦). وقدم رازنبيرغ (٢٠٠٣) أنصاف أعمار تبددية تتراوح من ٣,٧ إلى ٦٢ يوماً لآيسومري الدايكوفول. واستناداً إلى مقارنة للتركيبة المستخدمة وبارامترات التربة فإن الدراسات التي أشار إليها رازنبيرغ (٢٠٠٣) تتطابق مع الدراسات التي قيمتها إسبانيا في عام ٢٠٠٦. وأشارت الهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية (٢٠١٤) إلى أن هناك عدد من الصعوبات التي تعيق تحديد باراميتر معتمد لمعدل التحلل من التجارب الميدانية، فمثلاً يمكن أن يكون التحلل الأولي للمادة المستخدمة أسرع يعقبه معدل تحلل أبطأ أو فقدان للمادة نتيجةً للتطاير أو النض أو امتصاص النباتات لها أو الجريان السطحي وغير ذلك. بيد أن عمليات الإزاحة ليس لها دور في فقدان الدايكوفول أو في معدل تحلله في الدراسات التي أجريت في فلوريدا وكاليفورنيا.

٤٧ - وقدمت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) تقديرات لمقاومة الدايكوفول للتحلل في في البيئة، مع وجود أعمار أنصاف تقل عن ٩٠ يوماً في التربة، اعتماداً على الظروف البيئية المحددة. بيد أنه عند الأخذ في الاعتبار الدايكوفول ونواتج تحلله الرئيسية فإن التقديرات التحفظية التي قدمتها وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) تظهر أن مقاومة الدايكوفول ونواتج تحلله الرئيسية للتحلل يمكن أن تصل إلى ٣١٣ يوماً (عند رقم هيدروجيني قدره ٧,٨). وأشارت الوكالة (٢٠٠٩) أيضاً إلى وجود نقص في المعلومات الملائمة لتقدير مقاومة نواتج تحلل الدايكوفول للتحلل في البيئة.

بيانات الرصد

٤٨ - درس ويفر وآخرون (٢٠١٢) المخلفات الكلورية العضوية في التُرَب السطحية في وادي ناموي، أستراليا بهدف تحديد كميات المخلفات القديمة في التربة. وقاس مختبر تحليلات معتمد لدى الحكومة الدايكوفول

واكتشف وجوده بمقدار ١٨ نانوغرام/غم في عينة من تربة طينية عالية المحتوى من المونتموريلونايت. وكان الرقم الهيدروجيني لهذه التربة ٦,٩ (كلوريد الكالسيوم) وعُزِيت الكمية المكتشفة إلى استخدامات قديمة (ت. ويفر، اتصالات شخصية، آذار/مارس ٢٠١٥). وقاس ساباتيير وزملاؤه الدايكوفول في طبقات أعمق داخل مركز رواسب قديمة في بحيرة سانت أندريه شمال فرنس. وتعود المخلفات المقيسة إلى الطبقات الرسوبية التي تشكلت في أربعينيات القرن الماضي واكتشفت أعلى المستويات في فترة سبعينيات القرن الماضي وفي عامي ١٩٩٢ و٢٠٠٠. ونظراً لأن الدايكوفول أدخل إلى الأسواق في عام ١٩٥٨ فإن من المرجح أن يكون الدايكوفول المرتشح عبر التربة قد أثر على طبقات الرواسب السفلية، رغم أن المؤلف لم يقدم دليلاً حاسماً لتحديد أي آلية محددة. ورغم أنه لم تُحسب أعمار أنصاف إلا أن هذه البيانات تشير إلى أن الدايكوفول يمكن أن يقاوم التحلل في هذه البيئة لعدة عقود (Sabatier et al. 2014). وقاس زهونغ وآخرون (٢٠١٥) مستويات عالية للدايكوفول في عينات رسوبية سطحية من المناطق الساحلية والبحرية على بحر بوهاي والبحر الأصفر. ويدل وجود تركيزات من الدايكوفول في مصاب الأنهار ومياه البحر (الرقم الهيدروجيني أكبر من ٧) والرواسب البحرية على أن الدايكوفول مقاوم للتحلل بدرجة تكفي لوصوله إلى البحر. وكان متوسط تركيزات الدايكوفول بالقرب من مصبي نهر يانغتسي والنهر الأصفر أعلى سبع مرات من التركيزات في المواقع الأخرى التي أخذت منها عينات (Zhong et al. 2014 2015) مما يدل على وجود مدخلات أعلى من هذه المادة بالقرب من المصاب. ورغم أن البيانات عن المناطق النائية محدودة للغاية إلا أن الدايكوفول اكتُشف وجوده في بيئة المنطقة القطبية الشمالية في مياه البحر وفي الهواء (Zhong et al. 2012) مما يدل على أن المادة مقاومة للتحلل بما يكفي لانتقالها إلى خطوط عرض أبعد (ترد المستويات المبلغ عنها من المناطق وخطوط العرض الأبعد، التي تمثل مصادر للمادة، في الفرع ٢-٣-١).

موجز عن مقاومة التحلل

٤٩ - تشير الأدلة التجريبية على أن التحلل الحيوي واللاحيوي للدايكوفول يعتمد على قيمة الرقم الهيدروجيني للمكون البيئي المستقبِل حيث تكون أعمار الأنصاف التحللية أطول في الظروف الحمضية. إن آيسومر الدايكوفول السائد (٤،٤′- الدايكوفول) مقاوم للتحلل في الظروف الحمضية أثناء دراسات التحلل المائي. ووفقاً للدراسات المختبرية المتوفرة فإن الدايكوفول يتحلل في المكونات المائية التي يبلغ رقمها الهيدروجيني ٧ أو يزيد عن ٧. وتتفاوت أعمار الأنصاف للتحلل الأولي للدايكوفول في التربة أثناء التجارب. إن الدايكوفول غير مقاوم للتحلل في بعض أنواع التربة وفقاً للدراسات الميدانية التي أجريت في كاليفورنيا وفلوريدا. بيد أنه لا تتوفر دراسات ميدانية في مناخات أبرد ولا نسب لتحلل المستقلبات. وأبلغ عن تقديرات تحفظية لمقاومة تحلل ٤،٢′— الدايكوفول و٤،٤′- الدايكوفول ونواتج التحلل الرئيسية قدرها ١٠٤,٥ و٣١٣ يوماً في التربة (من الدراسات المختبرية). وأظهرت بيانات الرصد الحديثة أن الدايكوفول مقاوم للتحلل بما يكفي لانتقاله عبر المدخلات النهرية إلى البحار المفتوحة وبما يكفي لاكتشافه في طبقات الرواسب العميقة التي يعود تاريخها إلى عدة عقود. وقاست إحدى الدراسات الدايكوفول في المناطق النائية. وتحلل الدايكوفول إلى البنزوفينون الثنائي الكلور DBCP أثناء التحليل يجعل من الصعب تحديد مصدر البنزوفينون المحدد. إضافةً إلى ذلك يصبح من المستحيل تحديد معنى عدم الكشف، بمعنى أن عدم الكشف عن المستويات لا يعني أن الدايكوفول غير موجود.

٢-٢-٢ التراكم البيولوجي

تقييم الفرز استناداً إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية

٥٠ - تتفاوت قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء المبلغ عنها لآيسومري الدايكوفول، ٢،٤′- و٤،٤′-، ضمن مدى واسع من ٣,٥ الى ٦,٠٦ على التوالي (انظر الفرع ١-١). واستخدمت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) قيمة قصوى مقيسة لمعامل التفرق في الأوكتانول والماء قدرها ٦,٠٦ للتقديرات المنمذجة. وأبلغ لي وآخرون (2014a) عن القيم التالية لمعامل تفرق الدايكوفول في الأوكتانول والماء: ٥,٠٢ (قيمة مقيسة أوصت بها برنامج كوين (KOWWIN) في مجموعة واجهة برامج التقدير)، و٤,١٨ (المتوسط اللوغاريثمي للقيم المقيسة ٤,٠٨ - ٤,٢٨) لـ٤،٤′- الدايكوفول، و٤,٤٠ (المتوسط اللوغاريثمي للقيم المقيسة ٤,٣٢ - ٤,٣٤) لـ٢،٤′- الدايكوفول. أما القيم التقديرية لمستقلبات الدايكوفول (البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152)، والبنزهايدرول الثنائي الكلور، والبنزوفينون الثنائي الكلور الهيدروكسيلي) فقد ذكرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) أنها تتراوح من ٣,٩٦ الى ٤,٨٩ (EPISuite v.4.0). وتشير هذه القيم إلى قدرة الدايكوفول ونواتج تحلله على التركز البيولوجي في الكائنات الحية المائية، رغم أن معظمها يقل عن قيمة الفرز الموجبة للتدخل وهي ٥ وفقاً لاتفاقية استكهولم.

٥١ - وأشير إلى معامل التفرق في الأوكتانول/الهواء بوصفه مؤشراً على احتمال حدوث تراكم بيولوجي في الحيوانات البرية لأغراض تقييم فرز الملوثات العضوية الثابتة (UNEP/POPS/POPRC.3/INF/8, 2007). وأشار كيلي وآخرون (٢٠٠٧) إلى أن التضخم البيولوجي للدايكوفول في السلاسل الغذائية البرية مهم بشكل خاص نظراً لأنه يتميز بلوغاريثم كبير للتفرق في الأوكتانول والهواء. ووفقاً لمصدرَين مختلفين فإن القيم المقترحة لمعامل تفرق الدايكوفول في الأوكتانول والهواء هي ٨,٩ و١٠,٠٣ (Kelly et al. 2007 وLi et al., 2014a)، على التوالي. واستناداً إلى معامل تفرق في الأوكتانول والماء يتراوح من ٣,٥ إلى ٦,٠٦ ومعامل تفرق في الأوكتانول والهواء يتراوح من ٨,٩ إلى ١٠,٠٢ فإن من المتوقع حدوث تراكم بيولوجي كبير في الكائنات الحية التي تتنفس الهواء والكائنات الحية المائية (معامل تفرق في الأوكتانول والماء أكبر من ٢ ومعامل تفرق في الأوكتانول والهواء أكبر من ٥ وفقاً للوكالة الأوروبية للمواد الكيميائية، ٢٠٠٨). أما فيما يتعلق بنواتج التحلل فقد قُدرت قيم معامل التفرق في الأوكتانول والهواء من خلال برنامج كواوين (KOAWIN EPISuite v.4.1) حيث كانت هذه القيم ٨,٧٩٩ للبنزوفينون الثنائي الكلور، و١٢,٠٧ للمركب FW-152، و١٠,٤ للبنزهايدرول الثنائي الكلور. وتقع قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء ومعامل التفرق في الأوكتانول والهواء ضمن آماد تدل على احتمال حدوث تراكم بيولوجي كبير في الأحياء البرية وفقاً لكيلي وآخرين (٢٠٠٧) والوكالة الأوروبية للمواد الكيميائية (٢٠٠٨).

دراسات التركز البيولوجي والتراكم البيولوجي في الكائنات الحية المائية

٥٠ - في دراسة مختبرية لمعامل التركز البيولوجي مدتها ٢٨ يوماً على أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء (*Lepomis macrochirus*) التي عرضت لـ ٤،٤′- الدايكوفول لوحظ معامل تركز بيولوجي قدره ١٠ ٠٠٠ في كامل الأسماك (لم يتسن الوصول للحالة الثابتة)، حيث أن معامل التركز البيولوجي التقديري للدايكوفول في الحالة الثابتة يبلغ ٢٥ ٠٠٠ (US EPA 2009). وفي هذه الدراسة شكل الدايكوفول الأساسي أكثر من ٩٤ في المائة من الإشعاع المقيس بعد ٢٨ يوماً من التعرض، مما يدل على أن أيض الدايكوفول قليل الى أدنى حد في

الأسماك. واكتشف وجود المركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152) والبنزهايدرول الثنائي الكلور الهيدروكسيلي في عينات من الأنسجة (كلاهما بنسبة ٤,٧ في المائة من الإشعاع) وفقاً لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية (٢٠٠٩) والوثيقة UNEP/FAO/RC/CRC.2/14/Add.4 ضمن معلومات المرفق هاء، هولندا (٢٠١٥).

٥٣ - وأوردت الوثيقة UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 نفس القيمة لمعامل التركز البيولوجي وهي ٢٥ ٠٠٠ للدايكوفول (الآيسومر ٤،٤'-) في الأسماك مع معدل تخلص بطيء ومعدل إزالة تقديري (CT_{90}) قدره ١١٠ أيام. ولم تُقدم معلومات إضافية عن أنواع الأسماك المستخدمة أو تفاصيل عن عملية حساب معامل التركز البيولوجي.

٥٤ - وفي اختبار لمراحل عمرية مبكرة للحيوان القشري اللافقاري المائي (*Hyalella azteca*) وأسماك المنوة الكبيرة الرأس (*Pimephales promelas*) وُجد أن القيم المتوسطة لمعامل التركز البيولوجي في فترة قدرها ٢٨ يوماً هي ١٠ ٠٠٠ (± ٣٠٠٠) و٣ ٧٠٠ (± ٨٠٠)، على التوالي. ونظراً لأن مدة هذه الدراسة غير كافية للسماح بالكائنات الحية في التجربة بالوصول للحالة المستقرة فإن من المتوقع في حال تمديد الفترة أن تزداد قيم معامل التركز البيولوجي، وفقاً لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩). وفي دراسة أخرى أشارت إليها وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩)، وهي اختبار لكامل دورة الحياة (US EPA 40 CFR Part 158 Guideline 72-5, GLP، في ظروف التدفق) على أسماك المنوة الكبيرة الرأس كانت أعلى قيمة ملاحظة لمعامل التركز البيولوجي هي ٤٣ ٠٠٠ لوحظت في إناث الجيل الأول بعد ٢٩٦ يوماً من التعرض للدايكوفول. وتشير معاملات التركز البيولوجي (استناداً إلى النشاط الكلي للنظير ^{14}C، ومدى يتراوح من ١١ ٠٠٠ إلى ٤٣ ٠٠٠) في هذه الدراسة إلى أن الدايكوفول يميل إلى التركز في أنسجة الأسماك في جميع مراحل النمو (Spain, 2006).

٥٥ - ونتج عن الدراسات التي أجريت وفقاً للمبدأ التوجيهي للاختبار ٣٠٥ الصادر عن منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي قيمتان لمعامل التركز البيولوجي هما ٨ ٢٠٠ و٦ ١٠٠ في سمك الشبوط العام المعرض لجرعة قدرها ٠,١ و١ ميكروغرام/ل (قاعدة بيانات المعهد الياباني الوطني للتكنولوجيا والتقييم، ٢٠١٥[١٠]). وأشار اختبار حديث للتراكم البيولوجي قائم على استخدام الأجنة العنقودية لأسماك الزرد بدلاً من الأسماك البالغة إلى أن معامل التركز البيولوجي للدايكوفول كان الأعلى مقارنةً بمبيدي الكلوربيريفوس والأترازين. وقد عُرضت الأجنة العنقودية لأسماك الزرد (٧٢ ساعة بعد الفقس) لجرعتين قدرهما ٠,١ و١ ميكروغرام/ل دايكوفول لمدة ٤٨ ساعة. ولم يتم الوصول للحالة المستقرة. وكان لوغاريثم معامل التركز البيولوجي ٣,٩ (=٧ ٩٤٣ ل/كغم) محسوب من خلال نموذجين من نماذج حركة السموم يحاكيان الحالة المستقرة (El-Amrani et al. 2012). واستناداً إلى الصعوبات التحليلية التي تحيط بقياس الدايكوفول فإن المخلفات المتراكمة يمكن أن تشمل أيضاً نواتج تحلل في الدراسات المشار إليها أعلاه.

(١٠) http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/detail.action?request_locale=en&cno=115-32-2&mno=4-0226 (Reports: Dicofol (The results of the investigation)).

دراسات حركة السموم والأيض

٥٦ - ويرد وصف جيد لعملية الأيض وحركة السموم في منشورات منظمة الصحة العالمية (١٩٩٢)، ووكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (١٩٩٨)، والاجتماع المشترك المعني بمخلفات مبيدات الآفات (٢٠١١). وعند إعطاء جرعات قدرها ٢٥ ملغم/كغم لذكور الفئران طُرح ما نسبته ٦٠ في المائة تقريباً من الجرعة المعطاة في غضون ٤ أيام عن طريق البراز بصورة أساسية. وشكل التخلص من المادة عن طريق البراز نسبة ٤٠ في المائة من الجرعة المقدمة بينما شكل التخلص عن طريق البول نسبة ٢٠ في المائة. وتم بلوغ أقصى تركيز في الأنسجة خلال ٢٤ إلى ٤٨ ساعة. ووجدت أعلى التركيزات من المركب الموسوم بالنظائر المشعة في الأنسجة الدهنية تليها الكبد فالكلى فالرئة فالقلب فبلازما الدم فالدماغ فالدم الكلي فالطحال. وانخفضت التركيزات بشكل سريع خلال ٤ أيام باستثناء الأنسجة الدهنية (Kaneshima et al., 1980). وأجريت دراسات الأيض في الجرذان باستخدام الدايكوفول الموسوم بالنظائر المشعة، مع إعطاء جرعات عالية (٥٠ ملغم/كغم من وزن الجسم، جرعة فردية) وجرعات منخفضة (٠,٥ ملغم/كغم من وزن الجسم لمدة ١٦ يوم). وتم طرح الدايكوفول عن طريق البراز بصورة رئيسية أو تخزين ما تبقى منه في الأنسجة الدهنية. واستنتجت مسارات الأيض للدايكوفول حيث ينطوي المسار الرئيسي على هلجنة اختزالية إلى الدايكوفول الثنائي الكلور وأكسدة إلى البنزوفينون الثنائي الكلور وحامض البنزويك الثنائي الكلور والبنزيل الثنائي الكلور. وأظهر تحليل المستقلبات أن معظم نسبة الـ ٠,٢ في المائة من المخلفات المشعة هي عبارة عن دي. دي. إي وهو مركب قد يكون تكوَّن بسبب وجود الـ دي.ي. تي (٠,٢ في المائة) والـ دي. دي. إي (٠,٠١ في المائة) في مادة الاختبار. وتشير البيانات إلى أن استقلاب الدايكوفول يختلف عن استقلاب الدي. دي. تي الذي يتحول إلى مادة الـ دي. دي. إي المسرطنة المزعومة (US EPA 1998). وفي دراسة للامتزاز والتوزيع والأيض والإخراج في الفئران توزع الدايكوفول بصورة تفاضلية على الأنسجة الدهنية وأُزيل بصورة رئيسية عن طريق البراز. وفي الواقع تم التخلص من كامل جرعة الدايكوفول في غضون ٨ أيام (IPCS Inchem 1992). وفي حالة التعرض المتكرر تراوحت أعمار الأنصف التقديرية من ٦ إلى ١٤ يوماً للدايكوفول (Steigerwalt et al. 1984b cited in IPCS Inchem 1992).

٥٧ - وبعد تغذية الجرذان بطعام لمدة ١٢ أسبوع (٣٢ جزء من المليون) تم الوصول إلى توازن في الدهون بعد ٨ أسابيع (عند إعطاء ٢٥ جزء من المليون للذكور و٧٠ جزء من المليون للإناث). وبعد ١٢ أسبوعاً اختفى الدايكوفول وانخفضت التركيزات، بينما وصل التركيز إلى الصفر في الذكور بعد مضي ١٤ أسبوعاً، لكنه بقي عند حدود ٦ جزء من المليون في الإناث. كذلك عند إعطاء مستويات أعلى وأدنى في الطعام خزنت الإناث كميات أكبر مقارنةً بالذكور (IPCS, 1992).

٥٨ - كان معدل الإزالة في أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء بطيئاً كما أن معدل الأيض كان ضئيلاً. وكان عمر النصف التقديري للتخلص ٣٣ يوماً (US EPA 1998, US EPA 2009). وقدم براون وكاسيدا (١٩٨٧) تفاصيل لدراسة بشأن استقلاب كل من الدايكوفول والدي. دي. تي المنفصل بوصفه شائبة في الدايكوفول. وأعطيت التركيبات لذكور الفئران بجرعة قدرها ٣٠ ملغم/كغم من وزن الجسم وحقنت أيضاً في كبد الجرذان. وأشارت النتائج إلى أن الدايكوفول فقد الكلور ليتحول إلى دايكوفول عديم الكلور، بينما تحول الدايكوفول والدايكوفول العديم الكلور إلى مستقلب البنزوفينون الثنائي الكلور ومستقلب البنزهايدرول الثنائي الكلور. وأشار براون وكاسيدا (١٩٨٧) إلى أن مسارات الأيض التي يستخدم فيها الدايكوفول في التجارب داخل الجسم الحي تنطوي على الأرجح على انخفاض في مستوى إنزيم البورفيرين (وهو إنزيم كبدي ضروري لوظائف الأيض الصحية) في الحويصلات بالكبد. أما تعرض هذه الحويصلات عند إجراء التجارب المختبرية

على الأبقار والجرذان فيشير إلى أن تكون البنزوفينون الثنائي الكلور لا يعتمد على النشاط الإنزيمي بل ينتج عن آليات غير عضوية، وبصورة رئيسية عن طريق الإزالة المحفزة بالهيدروكسيل لأنيون ميثيل ثلاثي الكلور (Thiel et al, 2011).

تقييم نماذج التركز البيولوجي والتضخم البيولوجي وبيانات الرصد

٥٩ - استناداً إلى تقارير التقييم الحكومية (US EPA 1998, US EPA 2009, Spain 2006) والبحوث التي أجريت على المؤلفات فإنه لا تتوفر معلومات تجريبية عن التراكم البيولوجي والتضخم البيولوجي والتضخم الغذائي في الشبكات الغذائية فيما يخص الدايكوفول.

٦٠ - بيد أن مالك وآخرين (٢٠١١) درسوا مقاومة التحلل المحتملة والتراكم البيولوجي للدايكوفول في ثلاثة مستعمرات لطيور مالك الحزين في نهري شيناب ورافي ومستودع بحيرة راوال في منطقة البنجاب بباكستان. وخلال شهور الصيف عام ٢٠٠٧ جُمعت عينات من الرواسب السطحية (١٥ عينة من عمق يتراوح من ٣ إلى ٨ سم) مع عينات من الفرائس (مثل الحشرات والعلاجم والأسماك) (العدد ١٥٠) وبيض طيور مالك الحزين (العدد ٣٠، بيضة واحدة من كل عش) من داخل مستعمرات مالك الحزين. وكان متوسط التركيز في الرواسب من نهري شيناب ورافي يساوي ١٢,٥ ± ١٨,٤ و١١,٣ ± ١٦,٢ نانوغرام/غم، على التوالي. وكانت النتيجة الرئيسية، في جميع الحالات، أن أعلى تركيزات الدايكوفول من الأماكن الثلاثة وجدت في عينات البيض (١٠±٢١,٣، و٣٨,٤±٥٠,٢، و٤٨,٣±٥٣,٣ نانوغرام/غم، قيم متوسطة) مقارنةً بالفرائس (لا يوجد، و٢١,٦±٣٠,٦ نانوغرام/غم، و١٠,٣± ١٤,٥ نانوغرام/غم، قيم متوسطة)، مما يدل على حدوث التراكم البيولوجي في المستعمرات الثلاثة جميعها. بيد أن هذه النتائج لم يُصحح محتوى الليبيدات فيها ولذلك فإن القيم قد لا تبين بشكل كامل ما إذا كان قد حدث تضخم بيولوجي بالفعل في أنواع من رتب أعلى.

٦١ - وتراوحت القيم المقدرة لمعامل التركز البيولوجي للدايكوفول باستخدام نموذج كابام[١١] (KABAM) من زهاء ٢٨ ٠٠٠ ل/كغم للحيوانات المائية التي تتغذى بالترشيح إلى زهاء ٥٥ ٠٠٠ ل/كغم للعوالق النباتية (الولايات المتحدة الأمريكية، إفادة للمرفق هاء، ٢٠١٥). وكانت تقديرات مخلفات المركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152) في الأسماك هي الأعلى من بين نتائج النموذج للمستقلبات (US EPA 2009).

٦٢ - وباستخدام منبر فيجا (VEGA)[١٢] حُسبت تقديرات للعلاقة الكمية بين التركيب والنشاط لقيم لوغاريثم معامل التركز البيولوجي للمستقلبات ٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور، و٤،٢'-البنزوفينون الثنائي الكلور، و٤،٤'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (p,p'-FW-152)، و٤،٢'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (o,p'-FW-152)، و٤،٢'-البنزهايدرول الثنائي الكلور، و٤،٤'-البنزهايدرول الثنائي الكلور. إن منبر فيجا هو مصدر مفتوح يحتوي على ثلاثة أدوات لحساب معامل التركز البيولوجي من بينها نموذج استنباط القيم من خلاله. ويعني استنباط القيم في هذه الحالة أن القيم غير المعروفة (في هذه الحالة لوغاريثم معامل التركز البيولوجي) للمركب/المركبات المستهدفة يجري تقديرها استناداً إلى القيم المعروفة للمواد ذات التركيب المشابه. أما فيما يخص آيسومرات المركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد

(١١) http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/kabam/kabam_user_guide_appendix_d.html.

(١٢) http://www.vega-qsar.eu/index.php.

فينيل) الإيثانول فقد وجد أن لوغاريثم معامل التركز البيولوجي يبلغ ٣,٧٧ (٩٠٤ ٥ ل/كغم) باستخدام نموذج استنباط معامل التركز البيولوجي.

٦٣ - وحسب كيلي وآخرون (٢٠٠٧) (على افتراض أن معامل التفرق في الأوكتانول والماء هو ٣,٥) عوامل تضخم بيولوجي عالية في الأنواع البرية تتراوح من ٦,١ في الزواحف إلى ٧٦ في الإنسان. بيد أن التحول الأيضي من شأنه أن يقلل أو يقضي على القدرة المتوقعة على التضخم البيولوجي، لكن بشرط أن يكون معدل التحول الأيضي عالياً بما فيه الكفاية، وفي هذه الحالات يجب أيضاً الأخذ في الاعتبار سلوك التراكم البيولوجي للمستقلبات الناتجة.

موجز عن التراكم البيولوجي

٦٤ - يتميز الدايكوفول بقدرة عالية على التركز البيولوجي وفق ما أظهرته قيم معامل التركز البيولوجي المستقاة من التجارب على الأسماك، وهي قيم تتراوح من ١٠٠ ٦ إلى ٠٠٠ ٤٣ وعمر نصف للتخلص محسوب من التجارب قدره ٣٣ يوماً في أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء. وتشير حسابات النماذج إلى عوامل تضخم بيولوجي عالية للأنواع البرية يُمكن خفضها عند أخذ التحول الأيضي في الاعتبار. وبالنسبة للدايكوفول، تتراوح قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء المقيسة من ٤,٠٨ إلى ٦,٠٦؛ وبالنسبة لمستقلبات الدايكوفول تتراوح قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء التقديرية من ٣,٥٤ إلى ٤,٨٩، وكذلك الحال فيما يخص قيم معامل التفرق في الأوكتانول والهواء للدايكوفول ومستقلباته مما يشير إلى احتمال وجود قدرة عالية على التراكم البيولوجي استناداً إلى معلومات الفرز المذكورة (عند عدم أخذ الأيض في الاعتبار). إضافةً إلى ذلك فقد حدد نموذج العلاقة الكمية بين التركيب والنشاط قدرة عالية على التركز البيولوجي للمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152). وأشارت دراسة رصدية إلى وجود تراكم بيولوجي في بيض طائر البلشون، بيد أن محتوى الليبيدات لم يُصحح، ولذلك فإن القيم قد لا تفسر بشكل كامل هذا التراكم إذا حدث بالفعل تضخم بيولوجي داخل السلسلة الغذائية.

٢-٢-٣ القدرة على الانتقال البيئي البعيد المدى

فرز الخواص الفيزيائية والكيميائية

٦٥ - بموجب المرفق دال فإن عمر النصف الذي يزيد عن ٢ في الغلاف الجوي يعتبر معياراً للقدرة على الانتقال البعيد المدى. وتراوحت أعمار النصف المحسوبة في الهواء عند درجة حرارة ٢٥مْ للطور الغازي للدايكوفول بين ٣,١ و٤,٧ يوم (انظر الفرع ٢-٢-١). وعند الأخذ في الاعتبار درجات الحرارة في التروبوسفير التي تكون أقل بكثير من ٢٥مْ فإن عمر النصف للدايكوفول في الظروف الفعلية يكون أطول على الأرجح. ويعتمد ثابت معدل التحلل على درجة الحرارة (cf. Aktinson 1989). واستناداً إلى ضغط البخار مع ميل المركب للامتزاز على الجسيمات (انظر الفرع ١-١) فإن من المتوقع أن يتوزع الدايكوفول بين الطورين الغازي والجسيمي في الغلاف الجوي. ويُقدَّر متوسط عمر النصف للجسيمات من زهاء ٣,٥ إلى ١٠ أيام، بينما تقدر فترة التحلل الكامل للجسيمات بما يتراوح من زهاء ٥ إلى ١٥ يوماً (Atkinson et al. cited in Rasenberg 2003).

توقعات نموذج الانتقال البعيد المدى

٦٦ - وُضعت العديد من النماذج لتقدير القدرة على الانتقال البعيد المدى للملوثات العضوية الثابتة المرشحة. ويستخدم نموذج الملوثات العضوية الثابتة الذي وضعه مركز تجميع معلومات الأرصاد الجوية - شرق (Vulykh et al. 2005)، وهو نموذج للانتقال الكيميائي متعدد المكونات، نهجاً مرجعياً لتجاوز مسألة اعتماد النموذج على القيم العددية. فالبنزوبايرين (B[a]P) هو ملوث عضوي ثابت مدرج في بروتوكول الملوثات العضوية الثابتة للجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا واختير مكادة مرجعية بسبب المسافة الطويلة التي يقطعها والبالغة زهاء ٤٠٠ ٢ كلم، بينما يبلغ عمر نصفه البيئي زهاء ٧٥ يوماً. وفي النموذج المذكور افترضوا أن أعمار النصف للدايكوفول هي ٣ و٣٠ و٦٠ يوماً في الهواء والماء والتربة، على التوالي. ويتوقع النموذج بمسافة يقطعها المركب في الغلاف الجوي قدرها ٦٥٠ ١ كلم (هذه المسافة هي المسافة التي ينخفض فيها التركيز إلى أقل من ١/١٠٠٠ من التركيز في مصدر الملوث). وكان نصف العمر المقدر للدايكوفول في البيئة ٢٠ يوماً. ويظهر ترتيب الدايكوفول والمركب البنزوبايرين من حيث عمر النصف البيئي أن الدايكوفول أقل مقاومةً للتحلل من البنزوبايرين. ووفقاً لحسابات النموذج للمسافة المقطوعة في الغلاف الجوي فإن القدرة على الانتقال البعيد المدى للدايكوفول تقل بشكل طفيف عن انتقال البنزوبايرين (B[a]P).

٦٧ - وقدرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية (٢٠٠٩) مقاومة التحلل الكلية (Pov) والقدرة على الانتقال البعيد المدى للدايكوفول ونواتج تحلله باستخدام ''أداة فرز مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى'' التي طورتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. وتجمع قياسات مقاومة التحلل الكلية بين تقديرات أنصاف الأعمار في وسط مفرد مع تفرق المادة الكيميائية في أوساط متعددة ولا تعتمد على أعمار النصف في الوسط المفرد كمعايير لمقاومة التحلل. وتأخذ مقاومة التحلل الكلية في الاعتبار الوسائط البيئية التي من المحتمل أن تتوزع فيها المادة الكيميائية وتقيس أنصاف الأعمار في الوسط المفرد عن طريق أجزاء المادة في الوسط المفرد (Wegmann, 2009). وتمثل المسافة المقطوعة المميِّزة قدرة المادة الكيميائية على الانتقال عبر مسافات طويلة في الهواء أو الماء (المسافة التي ينخفض خلالها تركيز المادة الكيميائية إلى ٣٧ في المائة بسبب الانتقال). أما كفاءة الانتقال فهي مقياس غير مميَّز لقدرة المركب الأساسي على الانتقال في الغلاف الجوي والترسب في البيئات البرية والمائية بمنطقة بعيدة. وتتطلب أداة منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي أعمار أنصاف تحللية تقديرية في التربة والماء والهواء ومعامل تفرق في الهواء والماء ومعامل تفرق في الأوكتانول والماء بوصفها باراميترات لمدخلات خاصة بالمادة الكيميائية. وبهدف بيان خصائص قدرة الدايكوفول على الانتقال البعيد المدى استخدمت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة أداة الفرز التي طورتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بخصوص مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى. وقد طُبقت النماذج أيضاً على ثلاث مواد كيميائية من المعروف أنها تتميز بالانتقال البعيد المدى، هي الـ دي. دي. تي والألدرين والأندرين، بهدف توفير سياق لقدرة الدايكوفول التقديرية على الانتقال البعيد المدى. ووفقاً لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) فإن هناك أوجه عدم يقين كبيرة في خواص المصير البيئي (قيم المدخلات) للمواد الكيميائية المختارة قيد الدراسة. وتشير النتائج إلى أنه على الرغم من أن الدايكوفول ونواتج تحلله تتميز بمقاومة كلية للتحلل أقل من مقاومة المواد الكيميائية الأخرى إلا أن التقديرات تشير إلى أن له قدرة مماثلة أو أعلى على الانتقال البعيد المدى. ويتميز ٤،٤'-الـ دي. دي. تي والألدرين والأندرين بمقاومة تحلل كلية قدرها ١٠١٠ و٢٢٥ و١٥٥٦ يوم، وبمسافة مقطوعة مميزة قدرها ٢٥٣٠ و٢٠٦ و٥١٥ كلم، وبكفاءة انتقال قدرها ٥,١٧ و٠,٠٠٣ و٠,٠٤ في المائة، على التوالي. أما مقاومة التحلل الكلية والمسافة المقطوعة المميزة

وكفاءة الانتقال لـ٢،٤،٤′-الدايكوفول و٤،٤،٤′-الدايكوفول فهي ٣٧ و١٣٨ يوماً، و٢١٤٢ و١٤٦٧ كلم، ٩,٤٥ و٣,٣٩ في المائة على التوالي. أما القيم النموذجية المتوقعة للمستقلبات، البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152) والبنزهايدرول الثنائي الكلور، فكانت ١٧٢ و٥١٦ و١٠٨ يوم لمقاومة التحلل الكلية، و١٣٨١ و٥٠٤ و٢٣٨ كلم للمسافة المقطوعة المميزة، و٢,٢٤ و٢,١٥ و٠,٦٦ في المائة لكفاءة الانتقال.

٦٨ - وكانت أحدث قدرة على الانتقال البعيد المدى قد قاسها لي وآخرون (2014a) باستخدام نموذج الملوثات العضوية الثابتة العالمي (Globo-POP). وذكر لي وآخرون (2014a) بإيجاز أن الدايكوفول، مقارنةً بالملوثات الأخرى في المنطقة القطبية الشمالية، يظهر 'قدرة مطلقة معتدلة على تلويث المنطقة القطبية الشمالية' ($eACP^{air}_{10}$) وأعلى 'قدرة نسبية على تلويث المنطقة القطبية الشمالية' ($mACP^{air}_{10}$) مما يدل على أنه يمكن أن ينتقل من مصادره إلى بيئة المنطقة القطبية الشمالية بكفاءة معتدلة، وأن مقاومته للتحلل تتأثر على نحو أكبر بدرجات الحرارة حيث تساعد درجات الحرارة المنخفضة في المنطقة القطبية الشمالية على إبطاء تحلله وتخصيبه نسبياً بينما تساعد درجات الحرارة العالية بالقرب من خط الاستواء على تحلله بسرعة. واستناداً إلى كتلة الدايكوفول الكلية الافتراضية التي تتخلف في الوسائط السطحية للمنطقة القطبية الشمالية (M_{Arctic}) بعد عقد من الانبعاثات المستمرة فإن القدرة المطلقة على تلويث المنطقة القطبية الشمالية ($eACP^{air}_{10}$) تُعرَّف على أنها نسبة كتلة الدايكوفول الكلية الافتراضية التي تتخلف في الوسائط السطحية للمنطقة القطبية الشمالية (M_{Arctic}) في الانبعاث العالمية التراكمية. وتُعرَّف القدرة النسبية على تلويث المنطقة القطبية الشمالية ($mACP^{air}_{10}$) بأنها نسبة كتلة الدايكوفول الكلية الافتراضية التي تتخلف في الوسائط السطحية للمنطقة القطبية الشمالية (M_{Arctic}) في كتلة الدايكوفول الكلية التي تبقى في البيئة العالمية بكاملها بنهاية السنة العاشرة. ويتميز الدايكوفول بقدرة مطلقة على تلويث المنطقة القطبية الشمالية ($eACP^{air}_{10}$) (٠,٠٦ في المائة) مماثلة للدوديكان الحلقي السداسي البروم (٠,٠٥ في المائة) أو الألدرين (٠,٠٤ في المائة). إلا أن قدرة الدايكوفول النسبية على تلويث المنطقة القطبية الشمالية ($mACP^{air}_{10}$) (٣,٧ في المائة) أعلى من اللندان (٣,٣٩ في المائة) والـ دي. دي. تي (٢-٣ في المائة). ويقل معدل الانخفاض المنمذج لتركيز الدايكوفول في المنطقة القطبية الشمالية عن معدل الانخفاض في الاستخدام العالمي للدايكوفول مما يدل على حدوث تراكم نموذجي في المنطقة القطبية الشمالية نتيجةً لبطء التحلل المعتمد على درجات الحرارة (Li et al. 2014a).

التأكيدات المستندة إلى القياسات في المناطق النائية

٦٩ - قدم زهونغ وآخرون (٢٠١٢) أدلة على وجود الدايكوفول في الوسائط البيئية بعيداً عن المصادر، وذلك استناداً إلى دراسة أجريت على بيانات مياه البحر السطحية وهواء الطبقة الحدية البحرية التي جُمعت أثناء رحلة بحرية من بحر الصين الشرقي (٣٣,٢ درجة شمال) إلى أعالي المنطقة القطبية الشمالية (٨٤,٥ درجة شمال). واكتشف وجود الدايكوفول في الهواء (في الطور الغازي بصورة رئيسية) وفي مياه البحر (انظر الفرع ٢-٣-١).

موجز عن الانتقال البيئي البعيد المدى

٧٠ - يتميز الدايكوفول بعمر نصف محسوب يتراوح من ٣,١ إلى ٤,٧ يوم وهو مؤشر فرز على الانتقال البعيد المدى. وأظهرت نتائج النماذج أن الدايكوفول ومستقلباته يمكن أن تنتقل إلى المناطق النائية وأنها تظهر خواص انتقال بعيد المدى مماثلة لخواص العديد من الملوثات العضوية الثابتة المعروفة. وتتوفر أدلة رصد محدودة على وجود الدايكوفول في الوسائط البيئية في المصادر النائية (تتوفر دراستان هما (Zhong et al, 2015 – East China Sea) و(Jantunen, 2015 – Canadian Arctic))

٢-٣ التعرض

٢-٣-١ بيانات الرصد البيئي

المناطق النائية

٧١- وجدت دراسة واسعة النطاق من شرق آسيا إلى أعالي المحيط المتجمد الشمالي أن الدايكوفول موجود بوفرة إلى جانب الإندوسلفان ألفا المدرج أصلاً، حيث اكتشف وجوده بمستويات متوسطة قدرها ١٤±٢٩ (الانحراف المعياري) بيكوغرام/م^{٣} في الهواء ٩±٢٣ (الانحراف المعياري) بيكوغرام/ل في مياه البحر (Zhong et al. 2012). وانخفضت التركيزات من زهاء ٢٥ بيكوغرام/م^{٣} و٨٧ بيكوغرام/ل عند خطي عرض ٣٥ درجة شمال إلى ٠,٩ إلى ٢,٥ بيكوغرام/م^{٣} وأقل من ٠,٢ إلى ٢ بيكوغرام/ل عند خطي العرض من ٦٦ إلى ٨٠ درجة شمال في الهواء ومياه البحر، على التوالي. واستخدم المؤلفون هذه البيانات لحساب معدلات الانتشار في الهواء والماء في كل منطقة من المناطق التي أخذت منها عينات مما يوفر معلومات عن صافي الاتجاه المحتمل لانتقال المادة الكيميائية. وأشير إلى أن الانتقال عبر الهواء هو الطريقة السائدة للانتقال حيث ينتقل الدايكوفول من مصدره الأصلي ليترسب في المياه السطحية في جميع النقاط على طول مسار الرحلة البحرية رغم أن معدلات الترسب كانت أعلى بالقرب من المناطق المصدرية المحتملة. وأجرى زهونغ وآخرون (٢٠١٢) استخلاصاً استقطابياً للعينات وتقنية الحقن عن الاستشراب الغازي (نبضي غير منفصل) مما ساعد في منع التكسر الحراري للدايكوفول. علاوةً على ذلك استخدموا معياراً داخلياً للدايكوفول وبديل موسوم بالنظائر المشعة (بخلاف الدايكوفول - دي٨). لذلك، واعتماداً على المناقشات مع الخبراء والتوضيح الذي قدمه المؤلفون (ج. زهونغ، اتصال شخصي، نيسان/أبريل ٢٠١٥) فإن نتائج هذه الدراسة تبدو مقبولة استناداً إلى طريقة التحليل المستخدمة.

٧٢ - وبلغت مستويات الدايكوفول والبنزوفينون الثنائي الكلور (لا يمكن فصلهما تحليلياً) في هواء الأرخبيل الكندي بالمنطقة القطبية الشمالية زهاء ٢ بيكوغرام/م^{٣} خلال رحلات آركتيك نت البحرية (ArcticNet) في الفترة ٢٠١١-٢٠١٣ (ل. جانتونين، وزارة البيئة الكندية، اتصال شخصي، ٢٠١٥). ولم يتمكن هوفركامب وآخرون (٢٠١٠) من التوصل لأي نتائج تتعلق بالدايكوفول في الوسائط البيئية في المنطقة القطبية الشمالية. وذكر موير ودي ويت (٢٠١٠) أنه لا توجد قياسات مباشرة للدايكوفول في المنطقة القطبية الشمالية. ومن بين أسباب أخرى، يمكن أن تكون مشاكل التحليل من ضمن الأسباب فيما يتعلق بهذه الملاحظة. وأشار كوكليك (ج. كوكليك، اتصال شخصي، تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠١٣) مثلاً إلى الصعوبات التي تكتنف الكشف عن الدايكوفول في عينات من الفقمة.

النطاق الإقليمي والمحلي

٧٣ - اكتشف وجود الدايكوفول بشكل متكرر في هواء ومياه بحر بوهاي والبحر الأصفر بالصين. وبلغ متوسط تركيزات الطور الغازي في الغلاف الجوي ٣,٨±٢,٣ بيكوغرام/م^{٣}، بينما كانت تركيزات الطور الجسيمي أقل وبلغت في المتوسط ٠,٦٨ بيكوغرام/م^{٣} (Zhong et al. 2014). وبلغ متوسط تركيزات الدايكوفول الذائبة في مياه البحر ٦٣±٦٥ بيكوغرام/ل وكان أعلى تركيز ٢٤٠ بيكوغرام/ل. وحلل زهونغ وآخرون (٢٠١٥) الدايكوفول في ٧٢ عينة من الرواسب السطحية من المناطق الساحلية والبحرية في بحر بوهاي والبحر الأصفر المتاخمين لمناطق عالية الاستهلاك والإنتاج لمبيدات الآفات والمعرضين لكميات ضخمة من الجريان السطحي والرواسب من عدة أنهار. واكتشف وجود الدايكوفول في ٦٠ في المائة من العينات وطغى على بيانات التركيزات بنسبة قدرها ٩٠ في المائة من التركيزات المبلغ عنها والتي تزيد عن ٠,١ نانوغرام/غم وزن جاف، وبمتوسط تركيز

قدره ١,٣±٢,٥ نانوغرام/غم وزن جاف وأعلى تركيز قدره ١٨ نانوغرام/غم وزن جاف. وتعكس التركيزات بشكل عام التركيزات المقيسة في الهواء والماء حيث تكون القيم الأعلى في المناطق القريبة من مصاب الأنهار مما يدل على استمرار المصادر النهرية (Zhong et al. 2015) بما في ذلك المدخلات من مناطق الإنتاج المحلية (كان إقليما جيانغزو وشاندونغ أكبر وثاني أكبر إقليمين منتجين لمبيدات الآفات في الصين (٢٠١١)، حيث ينتجان ما نسبته ٢٩ و٢٠ في المائة من الإنتاج الكلي، على التوالي (Zhong et al. 2015).

٧٤ - ونفذ إنج وآخرون (٢٠١٦) برنامجاً لرصد الهواء في الهند باستخدام معدات لأخذ عينات هواء سالبة حيث أخذت ٢٣ عينة (إضافةً إلى ثلاث تجارب غفل) من المناطق الريفية والحضرية. ومن ثم حُللت العينات باستخدام الاستشراب الغازي/القياس الطيفي الكتلي من خلال طريقة نبضية غير منفصلة مماثلة للطريقة التي استخدمها زهونغ (٢٠١٢)، مع إدخال تعديلات إضافية بهدف تحويل كل الدايكوفول إلى بنزوفينون ثنائي الكلور أثناء التحليل. وأبلِغ عن أن هذه الطريقة وفرت مجموعة بيانات كاملة وفعالة مع فقدان كمية أقل من الدايكوفول أثناء التحليل. وأشارت النتائج إلى وجود تركيزات جوية قدرها ١-٢ نانوغرام/م^{٣} في المناطق الريفية، و٢ نانوغرام/م^{٣} في المناطق الحضرية، و٠,٤ نانوغرام/م^{٣} في منطقة يُتوقع أن تمثل التركيزات الأساسية الطبيعية.

٧٥ - وفي رواسب الوادي الأوسط بكاليفورنيا وُجد الدايكوفول في ٧٥ في المائة من العينات الـ٢٨ التي خضعت للاختبار بتركيز يصل إلى ٢٥٠ نانوغرام/غم وزن جاف (Weston et al. 2013). وذكر مؤلف سابق (Wang et al. 2010) أن الدايكوفول اكتشف في خمسة من ١٢ عينة من عينات الرواسب بالوادي المركزي في كاليفورنيا بتركيزات مبلغ عنها قدرها ٣٦±٢٠٧ (الوسط ± الانحراف المعياري) نانوغرام/غم وزن جاف. وفي المناطق الدنيا لنهر اليانجتسي اكتشف تانغ وآخرون (٢٠١٣) وجود الدايكوفول بمستويات قدرها ٠,٤٦±١,٣٨ (الوسط ± الانحراف المعياري) نانوغرام/غم وزن جاف في الرواسب، بينما كانت مستويات الدايكوفول في المياه السطحية أقل من الكمية القابلة للاكتشاف (أقل من ٠,٢٨ نانوغرام/ل).

٧٦ - وفي دراسة استقصائية وطنية في فرنسا لم يُكتشف وجود الدايكوفول في أي نقطة من النقاط الـ١٥٤ لأخذ العينات الرسوبية (Vulliet et al., 2014). وتوافق هذه الملاحظة مع النتائج التي توصل إليها توماس وآخرون (٢٠١٢) حيث لم يُكتشف الدايكوفول في أسماك ورواسب المياه العذبة المأخوذة من برك تربية الأسماك في شمال شرق فرنسا.

٧٧ - وفي مستجمع مياه بمزرعة عنب في فرنسا صحح ساباتيير وآخرون (٢٠١٤) مستويات الدايكوفول الطويلة الأجل في رواسب البحيرات. وأظهرت بيانات التركيزات أن التركيزات القصوى حدثت في عام ١٩٧٠ و١٩٩٢ و٢٠٠٠ حيث بلغت تدفقات بلغت زهاء ٤,٥ و٨,٠ و٦,٠ نانوغرام/سم٢/السنة على التوالي. وفي الطبقات الصخرية المائية العابرة للحدود قس شمال شرق اليونان اكتُشف وجود الدايكوفول في واحد من ٣٧ بئراً بمستوى أعلى من الحد الأقصى وفق معايير المفوضية الأوروبية لجودة مياه الشرب وقدره ٠,١ ميكروغرام/الدايكوفول، حيث بلغ ذلك المستوى ٠,١٥٣ ميكروغرام/ل (Vryzas et al. 2012). وفحص باباداكس وآخرون (٢٠١٥) ٤١٦ عينة من عينات المياه من ستة أنهار وعشر بحيرات في المناطق الزراعية الرئيسية في اليونان (جُمعت من أيلول/سبتمبر ١٩٩٩ وحتى شباط/فبراير ٢٠٠١) ووجد أن متوسط التركيزات السنوية للدايكوفول في الأجسام المائية السطحية يبلغ ٠,٠١ ميكروغرام/ل، وهو مستوى يزيد عن المتوسط السنوي لمعيار الاتحاد الأوروبي لجودة البيئة الخاص بالدايكوفول (٠,٠٠١٣ ميكروغرام/ل) وفقاً للأمر التوجيهي 2013/39/EC.[١٣]

(١٣) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039.

٧٨ - واكتشف بيشنو وآخرون (٢٠٠٩) وجود الدايكوفول في الأجسام المائية في مزارع الشاي بمنطقة دورز بغرب البنغال في الهند، في نيسان/أبريل، بمتوسط تركيز قدره ٣,٦ (المدى من ٠,٩ إلى ٥,٨) ميكروغرام/ل. ولم يكتشف الدايكوفول في دراسة أجرتها منطقة إدارة مياه جنوب فلوريدا لعينات جمعت بانتظام من ٢٧ موقعاً للمياه السطحية خلال الفترة بين عامي ١٩٨٨ و١٩٩٣ (تتراوح الحدود القصوى غير القابلة للاكتشاف عادةً من ٢ إلى ١٨٠ ميكروغرام/ل) في كل عينة من العينات (US EPA 1998). وأبلغ دوماغالسكي (١٩٩٦، مشار إليه في منشورات وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة ٢٠٠٩) عن أنه بعد تحليل عينات المياه من نهر سان جواكين (كاليفورنيا) وروافده وجد أن جميع العينات المجموعة خلال الفترة آذار/مارس وحزيران/يونيه ١٩٩٣ كانت في مستوى أقل من المستوى القابل للاكتشاف لكنها وُجدت ٣٣ عينة في الفترة من شهر حزيران/يونيه إلى أيلول/سبتمبر بمستويات أعلى من المستويات القابلة للاكتشاف (٠,٠٥ ميكروغرام/ل)، وبلغت أعلى التركيزات ٢,٥ ميكروغرام/ل. وخلال الفترة من ١٩٩٠ إلى ٢٠٠٦، حُلل ما مجموعه ٦١٨ عينة من المياه السطحية بحثاً عن الدايكوفول وأدرجت النتائج في قاعدة بيانات لوائح إدارة مبيدات الآفات في كاليفورنيا. واكتُشف وجود الدايكوفول في ١١ عينة من هذه العينات (١,٨ في المائة) بتركيز أقصى قدره ٠,٢٧ ميكروغرام/ل (US EPA 2009). ولم تظهر مبيدات الآفات في قاعدة بيانات المياه الجوفية (US EPA 1992, cited in US EPA 2009) وجود الدايكوفول في عينات محدودة في العديد من الولايات، بما في ذلك كاليفورنيا (١٦٣٤ بئراً أخذت منها عينات خلال الفترة من عام ١٩٧٩ إلى عام ١٩٩١).

٧٩ - واكتشف سيد ومالك (٢٠١١) وجود الدايكوفول في التُرب السطحية المحيطة بموقع صناعي في باكستان في ٦٩ في المائة من ٣٦ عينة بمتوسط تركيز قدره ١٠,٧٥ نانوغرام/غم، رغم أنه لم يتضح بشكل تام حجم مساهمة عمليات الإنتاج الصناعية (بما في ذلك ردم النفايات) أو الاستخدامات الزراعية في المنطقة، في هذه التركيزات.

٨٠ - واكتشف ويفر وآخرون (٢٠١٢) وجود الدايكوفول في التربة السطحية (وجد الدايكوفول في إحدى العينات بتركيز قدره ١٨ ميكروغرام/كغم) من وادي ناموي، أستراليا. ووُجد أن مستوى الدايكوفول يصل إلى ٥٣,٢ بيكوغرام/م^{3} في الهواء بالمناطق الحضرية في إسبانيا (Coscolla et al. 2011).

٨١ - وأبلغت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) عن مستويات للدايكوفول (أعلى متوسط تركيزات) في الكائنات الحية، بمناطق إنتاج المحاصيل التي استخدم فيها الدايكوفول في الماضي، للثدييات الصغيرة (حتى ١,٤ ميكروغرام/غم، فلوريدا)، واللافقاريات البرية (حتى ٣,٩ ميكروغرام/غم، كاليفورنيا)، والزواحف/البرمائيات (حتى ٣,٨ ميكروغرام/غم، فلوريدا). أما في المناطق التي لا تُنتج فيها المحاصيل فقد كانت أعلى متوسط لتركيزات الدايكوفول هو ٠,٣ ميكروغرام/غم للثدييات الصغيرة الحجم، و٠,٧٦ ميكروغرام/غم للافقاريات البرية، و٠,٣٨ ميكروغرام/غم للزواحف/البرمائيات، و٠,٩ ميكروغرام/غم للطيور، و٠,٢٦ ميكروغرام/غم للأسماك. ولا تتوفر بيانات تجريبية عن تعرض الحيوانات المائية لنواتج تحلل الدايكوفول الرئيسية (البنزوفينون الثنائي الكلور (DCBP)، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152)، والبنزهايدرول الثنائي الكلور (DCBH)، وهيدروكسيل -البنزوفينون الثنائي الكلور (OH-DCBP)، وحامض البنزيليك الثنائي الكلور (DCBA)) وحدها، أي بمعزل عن التعرض للدايكوفول الأصل (US EPA 2009). ولذلك استخدمت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط للتنبؤ بالسمية النسبية لنواتج تحلل الدايكوفول للأسماك واللافقاريات. أما في نيويورك فقد اكتشف وجود الدايكوفول في الديدان الأرضية بمستوى يتراوح من ١ إلى ٢ ميكروغرام/غم (US EPA 2009). وفي البيض

المجموع من ١٣ نوعاً من أنواع الطيور في كاليفورنيا وفلوريدا ونيويورك تراوح متوسط التركيزات السنوية للدايكوفول والمركب ٤،٤'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول و٤،٤'-البنزوفينون الثنائي الكلور من ٠,٠٠٣ إلى ٠,٤٦، ومن ٠,٠٠٢ إلى ٠,٢١٨، ومن ٠,٠٠٤ إلى ٠,١٦٥ ميكروغرام/غم، على التوالي (US EPA 2009). وترد في الفرع ٢-٢-٢ مستويات الدايكوفول التي اكتشفها مالك وآخرون (٢٠١١) في بيض طيور مالك الحزين البقرية وفي عينات الفرائس والرواسب في باكستان. واكتشف وجود الدايكوفول بشكل متكرر في عينات من الكبد من ستة أنواع من الطيور الجارحة بجزر الكناري، إسبانيا بتركيزات تراوحت من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٠٩٥ ميكروغرام/غم وزن وزن (Luzardo et al. 2014).

٨٢ - واكتشف وجود الدايكوفول في عينات من العلف الحيواني في الهند بمتوسط تركيز يتراوح من ٠,٠٣ إلى ٠,٣٤ ميكروغرام/غم (Nag & Raikwar 2011). وثبت أن الدايكوفول يتراكم في دهون الأبقار وحليبها (Shaffer 1987, unpublished): ٠,٥ ميكروغرام/غم لـ٤،٤'-الدايكوفول في الدهن بعد ٢٩ يوماً تناول علف يحتوي على ١٠ ميكروغرام/غم من الدايكوفول. وفي طيور اللحوم بنيوزيلندا لم يكتشف وجود الدايكوفول في أي عينة من العينات التي خضعت للتحليل (Bekhit et al. 2011). بيد أنه في حالة عدم الإبلاغ عن البنزوفينون الثنائي الكلور فإن قياسات الدايكوفول تكون على الأرجح أكبر من الكمية المقدرة، وذلك بسبب تفكك الدايكوفول إلى البنزوفينون الثنائي الكلور أثناء تحليل العينات.

الـ دي. دي. تي والمركبات ذات الصلة من إنتاج الدايكوفول واستخدامه

٨٣ - يمكن أن يحتوي الدايكوفول على الـ دي. دي. تي والمركبات المتصلة به ويعتمد ذلك على طريقة التصنيع (UNEP/POP/POPRC.10/4). ويمكن أن نسبة ٤،٢'-الـ دي. دي. تي و٤،٤'-الـ دي. دي. تي إلى أن الدايكوفول هو مصدر الـ دي. دي. تي (استخدام الدايكوفول أو الـ دي. دي. تي). وفيما يخص الـ دي. دي. تي الكلي الناتج عن دي. دي. تي تقني فإن المعدل النموذجي يتراوح من ٠,٢ إلى ٠,٣، بينما يشير المعدل ١,٣ أو أعلى (المعدل المتوسط ٧) إلى أن الدايكوفول التقني هو المصدر (Qiu et al. 2005; Qiu and Zhu 2010). وتركز المناقشات التالية على البيانات المتعلقة باستخدام الدايكوفول التقني.

٨٤ - واستخدمت نسبة ٤،٢'/٤،٤'-الـ دي. دي. تي في المؤلفات للتفريق بين الـ دي. دي. تي والدايكوفول كمصدر للـ دي. دي. تي الكلي، لكن عند استخدام نسب الآيسومرات لتقدير مصادر انبعاثاتها فإنه يتعين أيضاً الأخذ في الاعتبار المصير البيئي للآيسومرين (مثلاً تفاوت نسبة التطاير من التربة إلى الهواء، والثبات في التربة، والتدفقات في الهواء والماء والتراكم البيولوجي). بيد أن ريكنغ وشوارزبوير (٢٠١٢) زعماً أن القدرة على تتبع المصير البيئي للـ دي. دي. تي الكلي من خلال تركيب الآيسومر لم يُستَوعب بشكل دقيق حتى الآن، ولذلك فإنه لم يترسخ بشكل جيد في مجال الكيمياء البيئية. وفي حالة النسبة بين الآيسومرين ٤،٢'/٤،٤'-الـ دي. دي. تي فإنه يتعين الأخذ في الاعتبار ذوبانية الآيسومر ٤،٢'- في الماء، وهي أعلى بمقدار ٤,٧ مرات، وضغط بخاره، وهو أعلى بمقدار ٧,٥ مرات مقارنةً بالآيسومر ٤،٤'- (Ricking and Schwarzbauer, 2012)، من حيث ما يمكن أن يعنيه ذلك للمصير البيئي والتركيزات في البيئة. أما فيما يتعلق بعمر النصف للآيسومرات فإنه يتعين إجراء المزيد من الدراسات (Qiu et al. 2005). وأبلغ مارتن وآخرون (1993, in Li et al. 2006) عن معدل استقلاب أسرع للآيسومر ٤،٢'- الـ دي. دي. تي في البيئة بينما أبلغ بدليمان وآخرون (٢٠١٣) عن تناقص النسبة بين الآيسومر ٤،٤'- إلى الآيسومر ٤،٢'-الـ دي. دي. تي في الهواء بداية من الفترة ١٩٩٤-٢٠٠٦ في محطة جبل زبلين بالمنطقة المتجمدة الشمالية بالنرويج (التي لم يشر إليها في إنذار محطة المنطقة القطبية الشمالية الكندية). وفيما يتعلق بنتائج جبل زبلين أشار المؤلفون إلى وجود

زيادة في الانتقال الجوي للـ دي. دي. تي المرتبط بالدايكوفول مقارنةً بالدي. دي. تي التقني عبر الوقت أو حدوث تحلل تفاضلي للآيسومر ٤،٤'- الـ دي. دي. تي مقابل ٤،٢'-الـ دي. دي. تي في الوسائط المصدرية لانبعاثات التربة. ولذلك فإنه يتعين الحذر عند تفسير الارتباطات بين المصادر. وبيَّن إنغ وآخرون عام ٢٠١٦ أن آيسومرات الدي. دي. تي في 'المنطقة القريبة' ضمن دراسة أجريت في الهند كانت ناتجة عن استخدامات جديدة للدي. دي. تي وليس عن الدايكوفول. ومن جانب آخر فإن حقيقة أن الدايكوفول هو أحد مصادر التلوث الحالي بالـ دي. دي. تي لا يمكن تجاهلها.

٨٥ - وبحثت دراسة أجرها ليو وآخرون (٢٠١٥) تلوث التربة في مواقع إنتاج الدي. دي. تي والدايكوفول في الصين. وفي المواقع التي خضعت للدراسة أخذت عينات من التربة وحللت للكشف عن وجود الـ دي. دي. تي والدايكوفول. وتراوحت التركيزات في التربة في موقع لإنتاج الدايكوفول من ٠,٦ - ٦٠٧١ ملغم/كغم فيما يخص الدي. دي. تي ومن ٠,٥ - ١٤٠٠ ملغم/كغم فيما يخص الدايكوفول. أما في موقع إنتاج الدي. دي. تي فقد كانت التركيزات أقل حيث تراوح تركيز الدي. دي. تي من ٠,٠١ - ٦٦٤ ملغم/كغم بينما كانت تركيزات الدايكوفول أقل من ٠,١ ملغم/كغم.

٨٦ - وأشار المؤلفون إلى الدايكوفول بوصفه مصدراً للـ دي. دي. تي الكلي في رواسب مصب نهر اليانجتسي ومناطق شرق الصين المجاورة (Zhou et al. 2014)، بينما تراوحت نسب الآيسومرات من ٠,٢٦ - ٢,٨٤ (متوسط التركيز ١,٢)، وفي الرواسب السطحية في باكستان (Syed et al. 2014)، حيث وجد أن نسبة الآيسومرات هي ١,٤. وبالمثل فإن العينات المأخوذة من مجموعات البومة الصقرية الأوراسية في جنوب شرق إسبانيا (Gomez-Ramirez et al. 2012) أظهرت أن نسب الآيسومرات هي ١,٠٢، و١,٣، و٠,٧٥. وفي دراسة قائمة على الرخويات المجموعة من مصب أسباني (Suarez et al. 2013) وجد أن نسب الآيسومرات هي ٠,٠٧ - ١,٥٨ استناداً إلى ٣٦ عينة؛ وشمل ذلك عينتين ذواتي نسب آيسومرات أعلى قدرهما ٢,٤١ و١٠,٥٣ مقارنةً بمجموعة البيانات الرئيسية.

٨٧ - وفي مناطق أكثر بعداً اكتشف وجود الـ دي. دي. تي الكلي، الذي قد يكون ناشئاً عن التعرض للدايكوفول، في الهواء بإحدى جبال هضبة التبت في الصين (Zhu et al. 2014)، بينما تشير النتائج إلى أن المستويات البيئية للدي. دي. تي ناتجة عن استخدام كل من الدي. دي. تي التقني والدايكوفول. وقد كشف تحليل لقواعد بيانات مكثفة لتركيزات مبيدات الآفات الكلورية العضوية المقيسة في محطة رصد المنطقة القطبية الشمالية النرويجية في سالفارد عن اتجاه تصاعدي لنسب ٤،٢'/٤،٤'-الـ دي. دي. تي في الغلاف الجوي بالمنطقة القطبية الشمالية، ما قد يشير إلى حدوث تحول من استخدام الـ دي. دي. تي التقني إلى الدايكوفول (Becker et al. 2012).

٨٨ - وعلى النقيض من النتائج المذكورة أعلاه، هناك أيضاً دراسات موجودة تشير إلى أن نسب مخلفات الـ دي. دي. تي تدل على أن الـ دي. دي. تي التقني هو المصدر وليس الدايكوفول (Qu et al. 2015, Yu et al. 2014, Ding et al. 2009). ولم تظهر نتائج الرصد من الساحل البرتغالي وجود كميات كبيرة من ٤،٢'-الـ دي. دي. تي ولذلك قدَّر ميزوكاوا وآخرون (٢٠١٣) أنه لا يوجد تلوث بالـ دي. دي. تي ناشئ عن الدايكوفول في هذه المنطقة. وبلغت نسب ٤،٢'-الـ دي. دي. تي/٤،٤'-الـ دي. دي. تي في الأسماك البحرية في بحر جنوب الصين أقل من ١ مما يدل على الدايكوفول ليس هو على الأرجح مصدر الـ دي. دي. تي (Hao et al. 2014). ومن خلال عمليات رصد التربة والأشنات وإبر الصنوبر وقشرة هضبة التبت الجنوبية الشرقية وجد أن نسب الآيسومرات تدل على وجود الدي. دي. تي التقني وليس الدايكوفول (Yang et al 2013)، بينما دلت العينات

المأخوذة من بحر كارا (المنطقة القطبية الشمالية الروسية)، التي يحتمل أن يكون أصلها نهرا أوب وينيساي، أيضاً على وجود الدي. دي. تي التقني فقط (Carroll et al 2008). وفي الدراسة التي أجراها مؤخراً إنج وآخرون (٢٠١٦) لقياس الدايكوفول (في شكل البنزوفينون الثنائي الكلور) في الهواء بعدة مواقع في الهند قاس هؤلاء أيضاً الآيسومرين ٢،٤'-ال دي. دي. تي/٤،٤'-ال دي. دي. تي. ووجد المؤلفون أن متوسط نسبة آيسومري الـ دي. دي. تي يبلغ ٠,٣ ولذلك أشاروا إلى أن مصدر الدي. دي. تي المكتشف في العينات لم يكن مرتبطاً باستخدام الدايكوفول بل بالاستخدام الإضافي المستمر للدي. دي. تي التقني (Eng et al. 2016).

٢-٣-٢ تعرض الإنسان

٨٩ - قِيس الدايكوفول في حليب الأم البشرية في الصين (الوسط الهندسي = ٩,٦٣ نانوغرام/غم من الليبيدات، القيمة القصوى: ٦٤ نانوغرام/غم)، وفي كوريا (الوسط = ١,٨٧ نانوغرام/غم من الليبيدات، القيمة القصوى = ٢,٩٦ نانوغرام/غم) وفي اليابان (الوسط = ٠,٣٢ نانوغرام/غم من الليبيدات، القيمة القصوى = ٢,٦٥ نانوغرام/غم) (Fujii et al. 2011)، وفي الأنسجة الدهنية لما نسبته ٧٥ إلى ٩٥ في المائة من الأشخاص الذين خضعوا للاختبار في ثلاثة مناطق بالصين، بقيمة قصوى قدرها ٥٥٩ نانوغرام/غم من الليبيدات ومتوسطات قدرها ٩,٠٦، و٢,٩١، و٤,٨٢ نانوغرام/غم من الليبيدات (Wang et al. 2011). وأشير إلى أن نسبة ٢،٤'-ال دي. دي. تي إلى ٤،٤'-ال دي. دي. تي العالية في حليب الأم البشرية في الصين ناتجة عن التعرض للدايكوفول (Haraguchi et al. 2009, Wang et al. 2014). وفي إسبانيا اكتشف الدايكوفول في ٢٧,٨ في المائة من ١٨ عينة من اللبأ بتركيزات تراوحت من ٠,١٢ إلى ٠,٥٩ ميكروغرام/ل (الوسط ٠,٣٥ ميكروغرام/ل)، لكن لك يكتشف في ١٣ عينة كبيرة من عينات حليب الأم البشرية من جزر الكناري (Luzardo et al. 2013b).

٩٠ - وحلل شين وآخرون (٢٠١٤) ١٠ عينات من حليب الأم البشرية جُمعت من مانحين مجهولين خلال الفترة ٢٠١٠-٢٠١١، و١٠ عينات من حليب البقر، و١٠ عينات من حليب الأطفال الصناعي اشتريت من محال تجارية محلية في الولايات المتحدة الأمريكية. وفي جميع العينات التي خضعت للتحليل اكتشف وجود ٤،٤'-الدايكوفول. وتراوحت تركيزات ٤،٤'-الدايكوفول المكتشفة من ٠,٠٣٣ إلى ٠,٢٣٠ نانوغرام/مل (الوسط ٠,٠٩١ نانوغرام/مل) في حليب البقر، ومن ٠,٠٢٩ إلى ١,١١٥ نانوغرام/مل (الوسط ٠,١٠٩ نانوغرام/مل) في حليب الأم البشرية، ومن ٠,٠٢٩ إلى ٠,٠٩٦ نانوغرام/مل (الوسط ٠,٠٤٧ نانوغرام/مل) في حليب الأطفال الصناعي.

٩١ - وقيس تركيز المخلفات الكلورية العضوية في الحليب المبستر من منطقة ماتو غروسو دو سول، البرازيل. ومن بين الـ١٠٠ عينة مركبة التي حُللت اكتشف وجود الدايكوفول في ١٤ في المائة بمدى يتراوح من ٢,٧٥ إلى ٩,٦١ نانوغرام/غم من الليبيدات بتركيز متوسط قدره ٥,١١ نانوغرام/غم من الليبيدات (Avancini et al. 2013).

٩٢ - ودرس لوزاردو وآخرون (٢٠١٣ أ) وجود المركبات الكلورية العضوية في البيض المنتج محلياً من مختلف مواقع الإنتاج (البيض التقليدي، البيض من الإنتاج الحر، البيض العضوي؛ ١٢ بيضة من كل نوع) والمجموع في عام ٢٠١٢ من الأسواق والمحال التجارية التي تبيع الأغذية العضوية في جزر الكناري (إسبانيا). واحتوت جميع العينات التي خضعت للتحليل على مستويات منخفضة لكنها قابلة للقياس من مبيدات الآفات الكلورية العضوية استناداً إلى أدنى حد قابل للكشف (٠,١٥ جزء من البليون/٠,١٥ ميكروغرام/كغم). ووجد

الدايكوفول في ٧٥ في المائة من البيض من الإنتاج التقليدي (المدى: تركيز غير محدد – ٨,٤٢ نانوغرام/غم من الدهون؛ المتوسط: ٠,٩٣ نانوغرام/غم)، وفي ٤١,٧ في المائة من البيض من الإنتاج الحر (تركيز غير محدد – ١,٠٨ نانوغرام/غم من الدهون؛ ٠,٥٧ نانوغرام/غم من الدهون)، وفي ٥٨,٣ في المائة من البيض من الإنتاج العضوي (تركيز غير محدد – ٢,٣١ نانوغرام/غم من الدهون؛ ١,٠٧ نانوغرام/غم من الدهون).

٩٣ – ودرس وانج وآخرون (٢٠١٣) مخلفات مبيدات الآفات، بما في ذلك ٣٣ نوعاً من مختلف مبيدات الآفات، في الخضار من الأسواق (العدد = ٢٨٥) في إقليم شانكسي بالصين باستخدام الاستشراب الغازي وكاشف يعمل بتقنية الإلكترونات المحتجزة ضمن طريقة متعددة المخلفات. واكتشف وجود الدايكوفول في ١,٠٥ في المائة من العينات في نباتي الفلفل الأخضر والثوم المعمر. وفي بنغلاديش حُللت ٢١٠ عينة من ٨ أنواع من الخضروات المجموعة في الفترة ٢٠٠٩–٢٠١٢ للكشف عن وجود ١٩ مبيد من مبيدات الآفات الزراعية. واكتشف الدايكوفول في عينة واحدة فقط (الخيار) بتركيز قدره ٠,١٤ ملغم/كغم من الوزن الرطب (Chowdhury et al. 2013). واكتشف يان وآخرون (٢٠١٤) وجود الدايكوفول في أربع من تسع عينات من الكرفس في الأسواق المحلية في بودنغ، كوريا، بمستويات قدرها ٣,٦، و٢,٥، و٢,٥، و٣,٤ نانوغرام/غم من الوزن الرطب.

٩٤ – ووفقاً للهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية فإن الطرق التحليلية الملائمة المستخدمة في عام ٢٠١١ للكشف عن الدايكوفول غير متوفرة وهو ما قد ينتج عنه نقصان في الإبلاغ عن المخلفات. واقترحوا إجراء قياسات مثلاً في السلع النباتية: ٢،٤′– الدايكوفول، و٤،٤′– الدايكوفول والبنزوفينون الثنائي الكلور المناظر لهما، لحليب المجترات، ومجموع الدايكوفول (مجموع الآيسومرين ٢،٤′– و٤،٤′–) والمركب ٢،٢–ثاني كلوريد–١،١–ثاني (٤–كلوريد فينيل) الإيثانول. ونُشرت طريقة تحليل جديدة من المختبرات الأوروبية للكشف عن مخلفات مبيدات الآفات في عام ٢٠١٣ (EURL-SRM, 2013). ولذلك فإن البيانات المبلغ عنها قبل عام ٢٠١١ قد تكون أقل دقةً كما أن النتائج السالبة في هذه الدراسات قد لا تشير إلى انعدام التعرض. وفي السلع المصنعة يبدو أن ناتج التحلل الرئيسي هو البنزوفينون الثنائي الكلور المناظر، لكن لا يمكن استبعاد تكون الكلوروفورم في ظروف الغليان والتعقيم (EFSA 2011).

٩٥ – وأشار تقرير الاتحاد الأوروبي لعام ٢٠١٣ عن مخلفات مبيدات الآفات في الأغذية الصادر عن الهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية الى وجود الدايكوفول في ٠,١٥ في المائة من العينات. ووجد أعلى متوسط للتركيزات في اليوسفي وهو ٠,٠٢ ملغم/كغم من الوزن الرطب. واكتشفت أعلى التركيزات في نباتات الفراولة وهي ٠,٠٤ ملغم/كغم من الوزن الرطب (EFSA 2015).

٩٦ – ودرس لوزويكا (2015a) عدد ٦٩٦ عينة من عينات التفاح البولندي خلال الفترة من ٢٠٠٥ إلى ٢٠١٣ (١٨٢ عينة من مبيدات الآفات). واكتشف وجود الدايكوفول في ٤ عينات، وكان متوسط مستويات المخلفات الأربعة (الأعلى من الحد القابل للتحديد) أكبر ٣٠٠ في المائة من أقصى مستوى مسموح به للمخلفات. وكانت أعلى قيمة مقيسة هي ٠,١٥٦ ملغم/كغم من الوزن الرطب (EFSA 2013).

تعرض المستهلكين وتقييم المخاطر

٩٧ – في عام ٢٠١١ استعرضت الهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية المستويات القصوى لمخلفات الدايكوفول (EFSA 2011). ونظراً لأن الدايكوفول لم يعد مسجلاً في الاتحاد الأوروبي فقد أخذت في الاعتبار فقط الحدود القصوى في الدستور الغذائي عند حساب تعرض المستهلك. وبافتراض القيم المرجعية للسمية فقد وُجد أن أعلى

تعرض مزمن للأطفال الهولنديين يمثل ما نسبته ١٣٧٩ في المائة من المقدار اليومي المقبول (المقدار اليومي المقبول هو ٠,٠٠٢ ملغم/كغم من وزن الجسم). وحُددت أيضاً تجاوزات للجرعة المرجعية الحادة (وقدرها ٠,١٥ ملغم/كغم من وزن الجسم) فيما يخص الحدود القصوى الحالية في الدستور الغذائي في البرتقال والقريب فروت واليوسفي وعنب المائدة والليمون والخوخ. وباستثناء الحدود القصوى في الدستور الغذائي فيما يخص هذه السلع والسلع التي لا تتوفر عنها بيانات كافية من الحسابات فإن أعلى تعرض مزمن يظل يمثل ٢٥٨,١ في المائة من المقدار اليومي المقبول لسكان فرنسا. وعند الأخذ في الاعتبار فقط حدود الدستور الغذائي الخاصة بالشاي (٥٠ ملغم/كغم) فإن أعلى تعرض مزمن ينخفض إلى ٩٥,٧ في المائة من المقدار اليومي المقبول لسكان إيرلندا البالغين، ومن ثم وُجد أن أعلى تعرض حاد فيما يخص الشاي يمثل ٣٠,٧ في المائة من الجرعة المرجعية الحادة. وقد ذُكر أن حدود الدستور الغذائي التي أخذت في الاعتبار عند تقييم المخاطر على المستهلك تستند في الواقع إلى استخدامات الدايكوفول في أوروبا التي لم يعد مسموحاً بها، إلا للشاي، وهي استخدامات تقدم الجهة المخطِرة طلباً محدداً فيما يخصها (EFSA 2011). وفي البرازيل أظهر موجز تعرض المستهلكين الذي أعدته الحكومة البرازيلية (POF/IGBE, 2009 – المعهد البرازيلي للجغرافيا والإحصاء) أن متوسط تعرض السكان هو يبلغ ٢٤٩ في المائة من المقدار اليومي المقبول، وحدث أعلى تعرض في منطقة ريو غراند بنسبة قدرها ٣٩٧ في المائة من المقدار اليومي المقبول (Brazil, 2016).

٩٨ – وقدم ديوب وآخرون (٢٠١٦) تفاصيل لبرنامج أخذ عينات من الفواكه والخضروات الطازجة في السنغال، حيث جمعت ١٧٥ عينة من المزارع التي تستخدم فيها مبيدات الآفات، بما في ذلك الدايكوفول. وأظهرت النتائج أن الدايكوفول هو أحد أهم مبيدات الآفات الأكثر انتشاراً، حيث وجد في ٣٥ في المائة من كل العينات. بيد أن ديوب وآخرون (٢٠١٦) شككوا في تطبيق المزارعين لأفضل الممارسات في مجال استخدام مبيدات الآفات. وقيمت دراسة أخرى أجراها لوزويكا وآخرون (2015b) وجود مبيدات الآفات في الخيار والطماطم في كازاخستان، استناداً إلى ٨٢ عينة، حيث وجدوا أن تركيزات الدايكوفول تتراوح من ٠,٠٦ إلى ٠,٠٨ ملغم/كغم.

موجز عن تعرض الإنسان

٩٩ – نظراً لعدم الثبات الكيميائي للدايكوفول في المحاليل وكذلك القيود في الطرق التحليلية فإن قيم قياسات الدايكوفول المبلغ عنها قد تكون أعلى في الواقع. بيد أنه تم اكتشاف الدايكوفول و/أو مستقلباته في الحليب وفي حليب الأطفال الصناعي والبيض والفواكه والخضروات وفي حليب الأم البشرية وفي لبأ ودم الإنسان. وأظهرت حسابات التعرض المستندة إلى حدود الدستور الغذائي زيادة تصل إلى ١٣٧٩ في المائة عن حدود المقدار اليومي الممكن تحمله للفئة السكانية الأعلى تعرضاً.

٢-٤ تقييم المخاطر لنقاط النهاية المثيرة للقلق

الآثار الضارة بالأحياء المائية

١٠٠- الدايكوفول سام جداً للحيوانات المائية وفقاً لما هو مبين في النظام العالمي المنسق لتصنيف المواد الكيميائية ووسمها (UNEP/POPS/POPRC.10/10). ويصنف على أنه ذو سمية حادة للأحياء المائية وذو سمية مزمنة من الفئة ١ في لائحة الاتحاد الأوروبي بشأن تصنيف المواد والمزائج ووسمها وتعبئتها (اللائحة (EC) No. 1272/2008). ووفقاً لاتفاقية حماية البيئة البحرية لشمال شرق المحيط الأطلسي (أوسبار) (٢٠٠٢) فإن أدنى تركيز نصفي مميت للأسماك هو ٠,٠١٢ ملغم/ل، وأدنى قيمة للقشريات هي ٠,٠٨ ملغم/ل، والتركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ عن تعرض الأسماك المزمن لمدة ٣٠٠ يوم هو ٠,٠٠٤٥ ملغم/ل. وأشارت وكالة حماية

البيئة في الولايات المتحدة (١٩٩٨) إلى تأثيرات على فسيولوجيا الإنجاب في أسماك المنوة الكبيرة الرأس من تركيزات منخفضة قدرها ٠,٠٠٥٥ ملغم/ل.

١٠١- وتتراوح السمية للدايكوفول من سمية عالية جداً الى سمية عالية لأسماك ولافقاريات المياه العذبة في ظروف التعرض الحاد (معلومات المرفق هاء، الولايات المتحدة الأمريكية، ٢٠١٥). وتراوحت قيم التركيز النصفي المميت لسبعة أنواع من الأسماك من زهاء ٠,٠٥ الى ٠,٦ ملغم/ل، بينما لوحظ في حالة اللافقاريات (برغوث الماء *Daphnia magna*) أن التركيز النصفي المؤثر هو ٠,١٤ ملغم/ل (US EPA, 2009). وأدى التعرض المزمن في حيوانات المياه العذبة إلى حدوث آثار ضارة بالنمو والإنجاب في العديد من أنواع الأسماك حيث بلغ التركيز الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ (NOAEC) زهاء ٠,٠٠٤ ملغم/ل (التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ عند التعرض لمدة ٩٥ يوماً = ٠,٠٠٤٤ ملغم/ل) وكذلك آثار ضارة بالبقاء في رتبة القشريات حيث بلغ التركيز الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ (NOAEC) ٠,٠١٩ ملغم/ل (US EPA 2009). وفيما يتعلق بالدوَّارات (rotifers) فإن التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ على معدل النمو عند التعرض لمدة ١١ يوم (NOEC) يبلغ ٠,٢ ملغم/ل، وفي حالة الكثافة السكانية القصوى المرتبطة بكثافة الغذاء يبلغ ٠,١ ملغم/ل و٠,٢ ملغم/ل لكميتي الغذاء الأعلى والأدنى، على التوالي (Xu et al. 2014).

١٠٢- وفي تحليل مقارن بين الأسماك والفئران (Grisolia 2002) فقد أدت اختبارات نويات كريات الدم الحمراء، عند الحقن بتركيبة الدايكوفول (Kelthane 480 CE) إلى حدوث زيادة كبيرة في عدد النويات في أسماك البلطي من النوع (*Tilapia rendalli*) (من ٢٥ ملغم/كغم)، لكن لم تحدث زيادة في الفئران (حتى ٢٠٠ ملغم/كغم).

١٠٣- وفيما يتعلق بقيم السمية الحادة لمستقلبات الدايكوفول فقد كانت قيم التركيز النصفي المميت عند التعرض لمدة ٩٦ ساعة في أسماك التروتة القزحية أكبر من ٢,٢٩ و٠,٢٤ ملغم/ل لـ٤،٤′-البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب ٤،٤′- ٢،٢-ثاني كلوريد-١،١-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول، على التوالي (Spain, 2006). وكان التركيز المميت النصفي، عند التعرض لمدة ٩٦ ساعة للمركب ٤،٤′- ٢،٢-ثاني كلوريد-١،١-ثاني (٤-كلوريد فينيل) الإيثانول، ضمن مدى مماثل للمدى المبلغ عنه للدايكوفول.

الآثار الضارة بالأحياء البرية

١٠٤- في الأنواع البرية أحدث الدايكوفول تأثيرات مزمنة. وأظهرت الدراسات التي أجريت على الجرذان (عن طريق الغذاء) حدوث إعاقة لحركة الحيامن وتأثيرات على مستويات الهرمونات، ومشاكل في تطور مسام المبايض، ووجد أن المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ يبلغ ٠,٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (IPCS Inchem (1992)). واكتشف جدارامكونتي (١٩٩٩) حدوث تأثيرات على الدورة النزوية للجرذان المهقاء عند إعطائها تركيبات دايكوفول عن طريق الفم بجرعات تزيد عن ٣٠ ملغم/كغم من وزن الجسم في اليوم. ويصنف الدايكوفول على أنه غير سام من الناحية العملية لنحل العسل البالغ عند التعرض الحاد له (الجرعة النصفية المميتة أكبر من ٠,٠٥ ملغم/نحلة) (US EPA 2009). بيد أنه لوحظ حدوث تأثيرات سلوكية تعتمد على العمل في نحل العسل عند التعرض لتركيزات دون مميتة من الدايكوفول (Stone et al. 1997). أما في ديدان الأرض من النوع (*Eisenia foetida*) فقد أبلغ عن تركيز مميت نصفي يزيد عن ٣٥٤ ملغم/كغم من الوزن الجاف (UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13).

١٠٥- وقدم ويمير وآخرون (٢٠٠١) تفاصيل لدراسة عن طيور العاسوق الأمريكية (*Falco Sparverius*) باستخدام الكلثان التجاري. وقُدم لهذه الطيور غذاء يحتوي على ١,٣ و١٠ و٣٠ ميكروغرام/غم (من الوزن الرطب) ومن ثم أجرى تحليل للبيض والجسم فوجد أن تركيزات الدايكوفول والبنزوفينون الثنائي الكلور زادت في الجسم والبيض مع زيادة تركيز الجرعة. وبلغ أدنى تأثير غذائي ملاحظ للتركيز على ترقق قشرة البيض ٣ ميكروغرام/غم (من الوزن الرطب)، بينما لم يظهر التركيز ١ ميكروغرام/غم (من الوزن الرطب) آثاراً واضحة. وأظهرت دراسة أجراها ماكليلان وآخرون (١٩٩٦) لآثار التعرض لـ ٢،٤'-الدايكوفول على الإنجاب والآثار المورفولوجية شملت جيلين من طيور العاسوق الأميركية القابعة في الأسر حدوث ترقق شديد لقشرة البيض عند تركيز قدره ٢٠ ملغم/كغم من ٢،٤'-الدايكوفول بعد تعريض إناث هذه الطيور لجرعتين قدرهما ٥ و٢٠ ملغم/كغم من وزن الجسم. وتميزت الأجنة الذكور الناتجة عن إناث عُرضت لجرعتين قدرهما ٥ و٢٠ ملغم من ٢،٤'-الدايكوفول/كغم من وزن الجسم بغدد تناسلية مختلفة إلى حد كبير مقارنةً بالصغار في التجربة الضابطة (قيمة الاحتمال أكبر من ٠,٠٥) مما يدل على اكتساب الطابع الأنثوي من خلال وجود الخلايا التكاثرية الأولية. وأجرت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) تقييمات لآثار الدايكوفول على عدد من انواع الطيور من بينها طيور العاسوق الأمريكي (*Falco Sparverius*)، والبومة الشرقية الصياحة (*Otus Asio*)، والبط البري (*Anas Platyrhynchos*)، والحمام المطوق (*Streptopelia Risoria*)، والسمان الشمالي (*Colinus Virgianus*). وفي جميع هذه الطيور باستثناء السمان الشمالي لوحظ حدوث تأثيرات، وحدثت في طيور العاسوق الأمريكي نقطة النهاية الأكثر حساسيةً. ومن واقع هذه الدراسة أبلغت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) عن أدنى تركيز له تأثير ضار ملاحظ قدره ٣ ملغم/كغم من الغذاء وعن تركيز ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ١ ملغم/كغم من الغذاء استناداً إلى انخفاض سمك قشرة بيض طيور العاسوق. ووفقاً لوثيقة اتفاقية أوسبار بشأن الدايكوفول (OSPAR 2002) فإن نمط وحجم ترقق قشرة البيض بسبب تأثير الدايكوفول (٠,٠٣٣٤ ملغم/غم، أقل من ٠,١ في المائة من الـ دي. دي. تي الكلي) مماثل للتأثير الملاحظ عند التعرض لـ ٤،٤'-الـ دي. دي. إي. وبين شوارزباخ وآخرون (١٩٨٨، وارد في تقرير أوسبار، ٢٠٠٢) أن الدايكوفول لا يُستقلب إلى الـ دي. دي. إي في الحمام المطوق ومن ذلك خلص إلى أن الآثار الضارة (الترقق المضطرد لقشرة البيض مع زيادة زمن التعرض) ناتج عن الدايكوفول نفسه. وعلى النقيض من النتائج المشار إليها أعلاه أبلغ فرانك وآخرون عام ١٩٨٦ (ورد ذلك في تقرير وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة لعام ١٩٩٨) عن عدم ظهور آثار كبيرة للدايكوفول فيما يتعلق بعدد البيض الموضوع والبيض المشقوق وسمك قشرة البيض ومجموعة البيض والأجنة الحية والكتاكيت وما يتبقى من كتاكيت بعد مرور ١٤ يوماً في دراسة لجيل واحد (تعرض لمدة ١٩ أسبوعاً) حيث عُرِّض السمان لتركيزات دايكوفول قدرها ٣٠ و١٢٠ ملغم/كغم عن طريق الغذاء. علاوةً على ذلك فإن تاريخ إجراء الدراسة وهو عام ١٩٨٦ قد يشير إلى أن تركيبات الدايكوفول المستخدمة محتوية على كمية أكبر من شوائب الدي. دي. تي مقارنةً بالتركيبات الأحدث. وخلصت إسبانيا (٢٠٠٦) إلى أنه في دراستي التكاثر اللتين شملتا جيلاً واحداً من طيور السمان والبط البري فإن البط البري هو النوع الأكثر حساسيةً، كما أن الآثار على نوعية قشرة البيض تمثل البارامتر الأكثر حساسيةً. وبناءً على ذلك فإن التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ على البط البري الذي عُرض للدايكوفول هو ٢,٥ ملغم من المادة الفعالة/كغم من الغذاء وهو ما يعادل جرعة غذائية يومية قدرها ٠,٢٦ ملغم من المادة الفعالة/كغم من وزن الجسم/اليوم (Spain 2006).

١٠٦- وبعد غمر البيض في تركيبة دايكوفول (Colonel-S® 18.5%) في شكل محلول، لمدة ٦٠ دقيقة في اليوم صفر واليوم ٤ من التفقيس بتركيزات قدرها ٢٥٠ و٥٠٠ و١٠٠٠ ملغم/ل، حدثت تغيرات كيميائية حيوية ونسيجية حادة في أكباد أجنة الدجاج المنزلي (*Gallus domesticus*) (مثل التدهور الشديد للخلايا والتنكرز مع تضخم في الجيوب الدموية وتكون الفجوات السيتوبلازمية وارتشاح كريبات الدم البيضاء مع احتقان أو توسع الوريد المركزي وانخفاض في مستويات البروتين الكلي والجلايكوجين ومحتوى الغلوتاثيون وزيادة في نشاط إنزيم الفوسفاتيز القلوي) (Bhaskar et al. 2014). وقد انخفض معدل بقاء أجنة الدجاج واتضح عدد التشوهات من خلال استخدام تركيبة دايكوفول (١٨,٥ في المائة مركز قابل للاستحلاب) بتركيزات قدرها ٢٥٠ و٥٠٠ و١٠٠٠ ملغم/ل (Nitu et al., 2012). وفي كلتا الدراستين اختيرت التركيزات بالارتباط مع معدل الاستخدام الموصى به (٥٠٠ ملغم/ل) للمنتجات المستخدمة في ممارسات وقاية النباتات، واتضحت الآثار الضارة لتعرض البيض للدايكوفول لفترة قصيرة، رغم أنه من غير المرجح أن يحدث سيناريو التعرض هذا (غمر البيض لمدة ٦٠ دقيقة في محلول دايكوفول) أثناء الرش الزائد المباشر في الحقل. وأدى تعرض البيض داخلياً لـ ٢،٤،٤′-الدايكوفول إلى تخريب علمية الإنجاب في طيور السمان اليابانية، خصوصاً عن طريق ترقق قشرة البيض عند جرعات قدرها ٠,٠٠٠٣ و٠,٠٠١ و٠,٠٠٣ ملغم/غم من البيض (Kamata et al. 2010).

١٠٧- ووفقاً لتقييم وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) لمخاطر الدايكوفول فقد تم تحديد المخاطر على اللافقاريات المائية والأسماك والبرمائيات في الطور المائي والبرمائيات في الطور البري والثدييات. وحُدِّدت مخاطر غير مباشرة ناتجة عن التأثيرات على الموئل فيما يخص ضفدع كاليفورنيا الحمراء الساق المهددة على المستوى الفدرالي (*Rana aurora draytonii*).

موجز للآثار السمية الإيكولوجية

١٠٨- الدايكوفول شديد السمية للحيوانات المائية (التركيز الذي ليس له تأثير ملاحظ على الأسماك = ٠,٠٠٤٤ ملغم/ل) ويمكن أن يؤثر بشدة على الإنجاب في الطيور (مثلاً ترقق قشرة البيض واكتساب الأجنة الذكور لصفات أنثوية). وقد اتضح أن اثنين من مستقلبات الدايكوفول، هما ٤،٤′-البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب ٤،٤′-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول، سامان أو شديدا السمية للأسماك (التركيز المميت المتوسط عند التعرض لمدة ٩٦ ساعة أكبر من ٢,٢٩ و٠,٢٤ ملغم/ل، على التوالي). ولوحظت تأثيرات مرتبطة بالغدد الصماء في عدد كبير من الاختبارات على خلايا من مجموعة تتكون من مختلف أنواع الحيوانات.

الآثار الضارة بصحة الإنسان

١٠٩- جرى تقييم سمية الدايكوفول من جانب منظمة الصحة العالمية ١٩٩٦ و٢٠٠٩، ووكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة ١٩٩٨، والوكالة الدولية لبحوث السرطان ١٩٩٨، والاتحاد الأوروبي في إطار تقييم المواد النشطة في منتجات وقاية النباتات ٢٠٠٦، والاجتماع المشترك المعني بمخلفات مبيدات الآفات ٢٠١١. وقد اشتُقَّ مقدار يومي مقبول قدره ٠,٠٠٢ ملغم/كغم (JMPR 2011). وحددت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة جرعة مرجعية حادة قدرها ٠,٠٠٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (١٩٩٨)، بينما حددت إسبانيا جرعة مرجعية حادة قدرها ٠,١٥ ملغم/كغم، استناداً إلى السمية العصبية في الجرذان (Spain, 2006, EFSA, 2011). وحددت وكالة حماية البيئة جرعة مرجعية حادة قدرها ٠,٠٠٥ ملغم/كغم من وزن الجسم (EPA, 1998). ونُشرت العديد من دراسات السمية المتعلقة بالدايكوفول قبل عام ١٩٨٠ عندما كان الدايكوفول

يُحضَّر بدرجة نقاء أقل (أقل من ٩٥ في المائة بمحتوى يزيد عن ٠,١ في المائة من الشوائب المرتبطة بالـ دي. دي. تي) ولذلك فإن تركيبة الدايكوفول هذه ربما لم تعد تُطرَح في الأسواق حالياً (WHO, 1996). بيد أنه، ووفقاً لما ذُكر في الفرع ٢-١-١ فإن هذا الأمر قد لا ينطبق على جميع البلدان. ويمكن أن يكون وجود ملوث الـ دي. دي. تي. قد ساهم في حدوث الآثار التي لوحظت في الدراسات القديمة.

١١٠- التصنيف والوسم: يصنف الدايكوفول فيما يتعلق بمخاطره على صحة الإنسان وفقاً للنظام العالمي المنسق على أنه حاد السمية، من الفئة ٤، H302 (ضار عند الابتلاع) وحاد السمية، من الفئة ٤، H332 (ضار عند الاستنشاق) ومهيج للبشرة، من الفئة ٢، H315 (مسبب لتهيج البشرة)، ومثير لحساسية البشرة، من الفئة ١، H 317 (قد يسبب تفاعل مثير لحساسية البشرة) (EC 2015).

١١١- وتركزت الآثار الضارة الرئيسية الملاحظة على قوارض التجارب، عند إجراء دراسات تغذية قصيرة الأجل، في الكبد والغدة الكظرية والغدة الدرقية. وكان المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ على الجرذان هو ٠,٠٧ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم وعلى الفئران ١,٦ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم. أما في الكلاب فكانت الأعضاء التي استهدفها الدايكوفول هي الغدة الكظرية والكبد والقلب والخصيتين. وبلغ المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ، في دراسة لمدة ثلاثة أشهر على الكلاب، ٠,٢٩ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم. كذلك انخفضت استجابة هرمون الكورتيزول لهرمون الأدرينوكورتيكوتروبيك (ACTH)، وبلغ أدنى تركيز ذي تأثير ضار ملاحظ لهذه التأثيرات (انخفاض انطلاق هرمون الكورتيزول وانخفاض عدد الحيامن) ٣,٣ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (WHO, 1996). وأبلغ عن دراسة غذائية مدتها عام واحد على الكلاب حيث بلغ المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ ٠,١٢/٠,١٣ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (الذكور/الإناث) استناداً إلى تثبيط إطلاق هرمون الكورتيزول، الذي ينشطه هرمون الأدرينوكورتيكوتروبيك، عند إعطاء جرعة قدرها ٠,٨٢ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم. ونتج عن استخدام جرعات على البشرة في اختبارات قصيرة الأجل على الأرانب (٤ أسابيع/٦ ساعات/اليوم، ٥ أيام/الأسبوع) مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (استناداً إلى الانخفاض في وزن الجسم) وعلى الجرذان (١٣ أسبوع/٦ ساعات/اليوم، ٥ أيام/الأسبوع) مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٤ ملغم/كغم استناداً الى تضخم الكبد (US EPA 1998).

١١٢- وأبلغ جادارامكونتي وآخرون (٢٠٠٢) عن سمية في الخصيتين وأعضاء التكاثر الثانوية في الجرذان عند جرعات قدرها ٤٠٠ ملغم/كغم من تركيبة دايكوفول معطاة عن طريق التغذية القسرية لمدة ٣٠ يوماً. ودرس شان وآخرون (٢٠٠٩) قدرة الدايكوفول على تحفيز إطلاق السيتوكروم ٤٥٠ والتأثير على وقت النوم بعقار الفينوباربيتال من خلال معالجة جرذان ويستار ذكور عمرها ٦ أسابيع بجرعات قدرها ١ و١٠ و٢٥ ملغم من الدايكوفول/كغم عبر الصفاق لمدة أربعة أيام وعليه فإن نتائج الدراسة أظهرت أن الدايكوفول يحفز إطلاق الإنزيمات CYP1A1، وCYP2B، وCYP2E1، وCYP3A في كبد الجرذان، ويزيد أيض عقار الفينوباربيتال وسمية رابع كلوريد الكربون في الجرذان عند إعطاء جرعتين قدرهما ١٠ و٢٥ ملغم/كغم من وزن الجسم، وتعتمد الزيادة على حجم الجرعة.

١١٣- وخضعت السمية الوراثية للدايكوفول للدراسة في سلسلة من الاختبارات في النسيج الحي وخارج النسيج الحي. وكانت النتائج سالبة في اختبارات الطفرات الجينية بيد أنه أبلغ عن بعض القيود بسبب النتائج السالبة للعينات الضابطة الموجبة ودرجة نقاء مادة الاختبار. وأعطى الدايكوفول أيضاً نتائج سالبة في اختبارات تصنيع الحامض النووي الديوكسيرايبوزي غير المجدولة واختبارات الحيود الكروموزومي، داخل وخارج النسيج الحي

(WHO 1996, 2006). ووفقاً لمعلومات الاختبارات المقدمة من البرنامج الوطني للسموم فيما يخص الدايكوفول، المقدم في شكل جرعات في دورة اختبار مدتها سنتان، فقد وجدت نتائج موجبة في اختبارات أورام الغدد الليمفاوية (NTP 2015).

١١٤- إن الدايكوفول سام للخلايا الليمفاوية في الإنسان عند التعرض له بتركيزين قدرهما ١٠$^{-٤}$ و١٠$^{-٦}$ مولاري. وفي العينات المستزرعة المحقونة بدايكوفول تركيزه ١٠$^{-٤}$ مولاري كانت الأطوار الوسيطة في الدورة الأولى للانقسام الخلوي عالية بما نسبته ١٣ في المائة مقارنةً بأقل من ١ في المائة في العينات الضابطة مما يشير إلى وجود تأثير على حركة دورة الخلية. ولوحظ حدوث زيادات كبيرة من الناحية الإحصائية في تواتر تبادل الكروماتيدات الشقيقة في الخلايا التي عُرضت للدايكوفول بتركيزين قدرهما ١٠$^{-٥}$ و١٠$^{-٦}$ مولاري (Sobti et al. 1983).

١١٥- وتتفق التقارير الأوروبية وتقارير الولايات المتحدة وتقارير الوكالة الدولية لبحوث السرطان على أن نتائج دراسات السرطنة المستخدم فيها الدايكوفول كانت سالبة في الجرذان لكنها إيجابية في ذكور الفئران عند الجرعات العالية (Spain, 2006, US EPA 1998, IARC, 1998). وأورد اختبار حيوي لإمكانية السرطنة أجراه المعهد القومي للسرطان في الولايات المتحدة زيادة مهمة من الناحية الإحصائية في الأورام السرطانية بخلايا الكبد في ذكور الفئران التي أعطيت جرعات، وخلص المعهد إلى أن الدايكوفول هو مادة مسرطنة في ذكور الفئران (NTP, 1978). ولوحظ حدوث أورام حميدة وأورام سرطانية في خلايا الكبد عند إعطاء جرعتين قدرهما ٣٩,٦ و٧٩,٢ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم لمدة ٤٥ يوماً في الذكور. ولم يلاحظ حدوث أورام في الإناث المعالجة بجرعة قدرها ١٨,٣ أو ٣٦,٥ ملغم/كغم/اليوم (NTP 1978, US EPA 1998). ونتج عن ذلك حتى الآن عدم وجود تصنيف في النظام العالمي المنسق في الاتحاد الأوروبي، مع تصنيف المادة ضمن المجموعة جيم بالولايات المتحدة، مادة مسرطنة محتملة للإنسان، واستنتاج الوكالة الدولية لبحوث السرطان أن البيانات المتاحة غير كافية لتقييم قدرة الدايكوفول على التسبب في السرطان لدى البشر. ومن واقع الدراسات الطويلة الأجل في الجرذان حُدِّد مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٥ جزء من المليون يناظر تركيز قدره ٠,٢٢ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم في الذكور و٠,٢٧ ملغم/كغم في الإناث استناداً إلى انخفاض استهلاك الطعام، وانخفاض وزن الجسم، وانخفاض مستويات الجلسريدات الثلاثية، وزيادة نشاط الإنزيمات الكبدية المؤكسدة المتعددة الوظائف، وهي نتائج لوحظت بعد ١٢ شهراً أو قبل ذلك. ولوحظت تغيرات نسيجية في الكبد (تضخم فُصيصي لخلايا الكبد، وتشكل الفجوات، وحدوث نخر في الذكور والإناث التي أعطيت ٥٠ و٢٥٠ جزء من المليون)، والغدد الكظرية (تكون فجوات في خلايا القشرة في الذكور والإناث التي أعطيت ٢٥٠ جزء من المليون) (US EPA 1998). وجرى تقييم السمية الإنجابية في الجرذان والأرانب. وفي دراسة للإنجاب شملت جيلين من الجرذان حُدِّد مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٠,٤ ملغم/كغم/اليوم استناداً إلى تكون الفجوات في المبيض في أفراد الجيل الأول عند تركيز قدره ٢,١/١,٩ ملغم/كغم/اليوم للذكور/الإناث، أما للنسل فقد بلغ المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ ١,٩ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم استناداً إلى انخفاض الحيوية عند تركيز قدره ١٠,٥/٩,٥ ملغم/كغم من وزن الجسم للذكور/الإناث. وبلغ المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ فيما يتعلق بالسمية للآباء ٠,٤ ملغم/كغم/اليوم، أما أدنى مستوى ذي تأثير ضار ملاحظ، استناداً إلى تضخم الكبد في كلا الجيلين، فقد بلغ ٢,١/١,٩ ملغم/كغم/اليوم للذكور/الإناث. وفي دراسة للسمية بعد الولادة شملت جيلاً واحداً من الجرذان حُدِّد مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٢,٠/١,٧ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم للذكور/الإناث للآباء والنسل استناداً إلى اعتلال الكبد الملاحظ عند أدنى تركيز ذي تأثير ضار ملاحظ قدره ٩,٨/٨,٧ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم للذكور/الإناث. وفي دراسة للأرانب لوحظ أن

المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ يبلغ ٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم فيما يتعلق بالسمية على الأم والسمية التطورية، أما أدنى مستوى ذي تأثير ضار ملاحظ فقد بلغ ٤٠ ملغم/كغم/اليوم، استناداً إلى زيادة حالات الإجهاض. وحددت دراسة للسمية التطورية في الجرذان مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ على الأمهات قدره ٠,٢٥ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم، واكتشفت الآثار على الأمهات عند تركيز قدره ٢,٥ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم بينما لم تلاحظ سمية تطورية عند أعلى جرعة قدرها ٢٥ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (US EPA, 1998). ولم يلاحظ حدوث تأثيرات سمية على النسل عند الجرعات غير السامة للأمهات، مما يعد دليلاً على السمية الإنجابية. وأدى التعرض للدايكوفول بتركيز قدره ٢,٥ ملغم/كغم لمدة ثمانية أسابيع إلى حدوث انخفاض كبير في حركة الحيامن في ذكور فئران لويس. بيد أنه لم يحدث اختلاف كبير في شكل الحيامن، والإنتاج اليومي من الحيامن، وزمن انتقال الحيامن عبر البربخ، ومستويات الهرمونات، والتقييم المرضي النسيجي للخصيتين والبربخ. ونتج عن إعطاء مزيج من الدايكوفول ومبيدات الآفات الأخرى، عند المستوى الذي ليس له تأثير ملاحظ، إلى حدوث تغيير في حركة الحيامن (Perobelli et al. 2010).

١١٦- ودرس شاهاني وآخرون (٢٠١٣) قدرة مبيد الآفات كولونيل إس (Colonel-S)، وهو تركيبة تجارية تحتوي على ١٨,٥ في المائة دايكوفول، على تشويه أجنة الفئران المهقاء السويسرية. وأعطيت تركيبة مبيد الآفات من خلال الفم بجرعتين منخفضة وعالية (ما نتج عنه تركيز للدايكوفول قدره ٤ و١٦ ملغم/كغم من وزن الجسم، على التوالي) لإناث الفئران الحوامل خلال كامل فترة الحمل العضوية الوراثية (٥ - ١٤ يوماً). وتم قتل الفئران في اليوم الثامن عشر من الحمل لدراسة التغيرات المشوهة للأجنة في الرحم. وأظهرت المعالجة حدوث تسمم للأمهات (ودل على ذلك انخفاض وزن الأمهات). كذلك أظهرت المعالجة حدوث انخفاض في عدد المواليد الأحياء مرتبط بحجم الجرعة وزيادة في نسبة الأجنة المتحللة (الجرعة المنخفضة: ٥٢,٤٨ في المائة والعالية ٤٠,٧٤ في المائة). وقد انخفضت نسبة الأجنة الأحياء بشكل كبير في المجموعة التي تعرضت للجرعة العالية، بيد أنه لم تظهر تغيرات ذات بال في الفئران ضمن المجموعة التي تعرضت للجرعة المنخفضة. وخلص المؤلفون إلى أن التركيبة التي خضعت للاختبار تركيبة ذات سمية تطورية ويعتمد تأثيرها على حجم الجرعة.

١١٧- ودرس ليو وآخرون (٢٠١٢ب) تفاعل الدايكوفول مع إنزيم التريبسين البروتيني الكروي في وسط مائي. واتضح أن الدايكوفول يشكل تلقائياً معقداً كيميائياً مع التريبسين، ويحدث ذلك بصورة أساسية عن طريق رابطة هيدروجين في موقع ارتباط واحد. وقد تم إثبات التغير في ترتيب الذرات في جزيء التريبسين. وتشير النتائج إلى أن الدايكوفول قد يؤثر على تركيب ونشاط إنزيم التريبسين وأن التأثير يزداد مع ازدياد تركيز الدايكوفول (مدى التركيز ٢ — ١٠×١٠$^{-٥}$ مول/ل). كذلك تشير النتائج إلى أن للدايكوفول تأثيرات ضارة بالترتيب الإطاري للبروتينات وأنه يشوش على وظيفتها الفسيولوجية في الاختبارات التي أجريت خارج الجسم الحي.

١١٨- ودرس ليو وآخرون (٢٠١٢أ) التفاعل بين الدايكوفول وإنزيم الكيموتريبسين - ألفا البروتيني المصلي في وسط مائي. ودُرست ثلاثة جوانب من ضمنها التغير في ترتيب الذرات وآليات التفاعل والتغير الوظيفي. وارتبط الدايكوفول بالكيموتريبسين - ألفا وشكل معقداً كيميائياً مستقراً مما أدى إلى تفكيك الهياكل البروتينية وزيادة التعرض لمجموعات الكروموفور في الحيز الداخلي الكاره للماء. وبناءً على ذلك فإن التعرض للدايكوفول يمكن أن يؤدي إلى تغيرات في ترتيب ذرات إنزيم الكيموتريبسين - ألفا مما يؤدي إلى التشويش على وظيفة الإنزيمات ونشاطها. ويزداد التأثير مع زيادة تركيز الدايكوفول (مدى التركيز ١ - ٥×١٠$^{-٥}$ مول/ل).

١١٩- وأدى اختبار فرز للمواد المسرطنة غير السامة وراثياً الى تحديد الدايكوفول على أنه مركب يُنشِّط بشكل كبير إنزيم كاينيز البروتيني سي (PKC) المعتمد على الفوسفوليبيدات في غياب الكالسيوم عند تركيزات قدرها

١٠٠ إلى ١٠٠٠ ميكرومولاري. ويقوم هذا الإنزيم بدور مركزي في مسار انتقال الإشارات في الخلايا، ولذلك فإنه يستخدم كمادة وسم محتملة من شأنها أن تتأثر بالمواد المسرطنة التي تعمل من خلال طرق غير سامة وراثياً (Rotenberg, 1991). وقد اتضح أن الدايكوفول هو عامل مثبط قوي للاتصال البيني الخلوي عن طريق الترابط بين الفجوات في الاختبارات التي أجريت خارج الجسم الحي (Flodström, 1990). ووفقاً لمنظمة الصحة العالمية فقد اتضح أن الدايكوفول يحفز نشاط إنزيم الأوكسيديز المتعدد الوظائف في كبد الجرذان، ويأتي من حيث الترتيب بعد الهبتاكلور والـ دي. دي. تي والكلورفينسون والدايلدرين (WHO 1996).

١٢٠- وجرى تقييم السمية العصبية في دراسات السمية الحادة ودون المزمنة على الجرذان. ونتج عن دراسة السمية الحادة تحديد مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ١٥ ملغم/كغم من وزن الجسم، وأدنى مستوى ذي تأثير ضار ملاحظ قدره ٧٥ ملغم/كغم/اليوم (استناداً الى وزن الجسم وانخفاض استهلاك الغذاء). وعند أعلى جرعة وقدرها ٣٥٠ ملغم/كغم لوحظ حدوث زيادة في حالات الترنح والهبوط غير المنسق عند الإناث. وفي دراسة السمية دون المزمنة بلغ المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ ٠,٣ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم وأدنى تركيز ليس له تأثير ضار ملاحظ ٥,٦ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم، استناداً إلى انخفاض حركة العضلات الصغيرة في الأطراف وزيادة وزن الرئة. ولوحظ حدوث انخفاض كبير في وزن الدماغ في الذكور عند تركيز قدره ٢٧,٨ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم (US EPA 1998).

الدراسات الوبائية

١٢١- درس سيتيمي وآخرون (٢٠٠٣) الارتباط بين مختلف أنواع مبيدات الآفات وسرطان البروستاتا ضمن دراسة حالة. ووثق هؤلاء ازدياد المخاطر بين المزارعين الذين تعرضوا لمبيدات الحشرات ومبيدات القراديات الكلورية العضوية (نسبة الأرجحية = ٢,٥، ٩٥ في المائة – مجال الثقة = ١,٤ – ٤,٢)، وبشكل أكثر تحديداً للمركبات التي غلب استخدامها في ذلك الوقت ومنها الـ دي. دي. تي (نسبة الأرجحية = ٢,١، ٩٥ في المائة – مجال الثقة = ١,٢ –٣,٨)، والدايكوفول مع التيترادايفون (نسبة الأرجحية = ٢,٨، ٩٥ في المائة – مجال الثقة = ١,٥ –٥,٠)، التي لا يمكن فصل آثارها بشكل جيد. إن نسب الأرجحية التي تزيد عن ١ تعني أن التعرض المعني مرتبط باحتمال أعلى للنتائج. وإلى حين تأكيد هذه النتائج عن طريق دراسات أخرى لسرطان البروستاتا المرتبط بالتعرض السابق للـ دي. دي. تي والدايكوفول فإنه يمكن اعتبارها نواتج إحصائية ناتجة عن عدة مقارنات. وعلى الرغم من ذلك فإن هذه الأنواع من التعرض من شأنها أن تساهم في زيادة حالات سرطان البروستاتا المبلغ عنها بشكل متكرر بين المزارعين، خصوصاً بالنظر إلى بعض آليات العمل المحددة المبلغ عنها لمادة الـ دي. دي. تي.

١٢٢- وضمن دراسة حالة قائمة على السكان، درس رينولدز وآخرون (٢٠٠٥أ) سرطان الطفولة المبكرة بين الأطفال في كاليفورنيا في الفئة العمرية صفر-٤ سنوات الذين ولدوا خلال الفترة من ١٩٩٠ الى ١٩٩٧ وقرب مواقع سكن الأمهات وقت الولادة من مواقع الاستخدامات الزراعية لمبيدات الآفات. وارتبط مبيدان من مبيدات الآفات التي خضعت للدراسة بخطورة أعلى للإصابة بسرطان الدم عند المقارنة بين الفئات الأعلى والأدنى بما في ذلك الدايكوفول (نسبة الأرجحية: المئين الأول – المئين التاسع والأربعين، ٠,٧٥ (مجال الثقة = ٠,٣٦ – ١,٥٥)؛ أكبر من أو يساوي المئين الخمسين، ١,٨٣؛ مجال الثقة = ١,٠٥ – ٣,٢٢). ورغم أنهم لاحظوا ازدياد مخاطر الإصابة باللوكيميا في المناطق التي يستخدم فيها الدايكوفول بكميات كبيرة إلا أنه جرى وصف بعض القيود المتعلقة بالدراسة، ومنها أن معظم الأطفال المشمولين بالدراسة يعيشون في مناطق ينعدم فيها استخدام مبيدات الآفات الزراعية أو يقل بشكل كبير، ولذلك فإن نسب الأرجحية لفئات التعرض العالية استندت إلى أعداد قليلة.

١٢٣- وقيَّم رينولدز وآخرون (٢٠٠٥ب) أيضاً، في دراسة حالة، الارتباطات بين معدلات الأورام الخبيثة التكاثرية الليمفاوية بين الأطفال القاطنين في مناطق كثيفة الاستخدام لمبيدات الآفات في كاليفورنيا بالولايات المتحدة الأمريكية. وأجري تحليل منفصل لسبعة من فرادى مبيدات الآفات التي تصنف على أنها عالية السمية وكثيفة الاستخدام (الدايكوفول من جملة مبيدات أخرى). ومن بين السكان الذي خضعوا للدراسة كانت هناك زيادة طفيفة في عدد الأطفال المصابين بمرض هودجنز (العدد = ٢٥٨) في المناطق الأعلى استخداماً للدايكوفول، نسبة الأرجحية من المئين الأول إلى المئين الرابع والسبعين: ٠,٧٧ (مجال الثقة ٠,٤١ - ١,٤٥) مقابل نسبة الأرجحية عند أكبر من أو يساوي المئين الرابع والسبعين: ١,٤٣ (مجال الثقة = ٠,٧٠ - ٢,٩٥). ووصف المؤلفون القيود أيضاً ومنها ملاءمة مقياس القرب من مكان الاستخدام كمؤشر للتعرض كما أن العدد القليل من الحالات قد ينتج عنه انعدام أهمية الارتباط من الناحية الإحصائية.

١٢٤- وقيم روبرتس وآخرون (٢٠٠٧) فرضية الارتباط بين سكن الأمهات بالقرب من مناطق استخدام مبيدات الآفات الزراعية أثناء فترات الحمل الرئيسية ونشوء اضطرابات طيف التوحد (ASD) في دراسة حالة على الأطفال. ومن واقع المقارنات بين أطفال الأمهات اللائي يعشن ضمن مسافة ٥٠٠ متر من الحقول الأعلى من حيث الرُبع غير الصفري لاستخدام المبيدات الكلورية العضوية (الإندوسلفان والدايكوفول) وأطفال الأمهات اللائي لا يعشن بالقرب من الحقول، وباستخدام النماذج الاستقرائية المتعددة المتغيرات، وُجد أن نسبة الأرجحية لاضطرابات طيف التوحد تبلغ ٦,١ (مجال الثقة ٩٥ في المائة، ٢,٤ - ١٥,٣). وزادت مخاطر الإصابة باضطرابات طيف التوحد مع زيادة نسبة المبيدات الكلورية العضوية المستخدمة بينما انخفضت مع زيادة المسافة عن الحقول. ولاحظ مؤلفو الدراسة أن هذه النتائج غير ذات أهمية من الناحية الإحصائية وأنها تستند إلى عدد قليل نسبياً من الحالات. كذلك لوحظ أن المخاطر النسبية لم تزداد فيما يخص سرطان الدم. ورغم أنه عند الأخذ في الاعتبار أن نسبة الأمهات اللائي يعشن بالقرب من مناطق استخدام مبيدات الآفات خلال الفترات الزمنية المحددة المعنية كانت قليلة إلا أن الارتباط المحتمل بين التعرض أثناء الحمل للدايكوفول واضطرابات طيف التوحد يشكل سبباً كافياً للقلق.

١٢٥ - ويُشير استعراض أجري مؤخرا إلى أن مسببات اضطرابات طيف التوحد قد تنطوي، على الأقل في مجموعة فرعية من الأطفال، على تفاعلات معقدة بين العوامل الوراثية وبعض المواد السامة في البيئة، بما في ذلك مبيدات الآفات الكلورية العضوية، التي قد تعمل بالتآزر أو بالتوازي خلال الفترات الحرجة من النمو العصبي، بطريقة تزيد من احتمال الإصابة باضطرابات طيف التوحد (Rossignol et al, 2014).

السمية العصبية في الإنسان

١٢٦- تقدم العديد من تقارير دراسات الحالة عن التعرض العرضي للدايكوفول آثار الغثيان والدوار والضعف والتقيؤ. ونشرت حالة واحدة لتسمم صبي عمره ١٢ عاماً تعرض بشكل عرضي للدايكوفول بعد سقوطه في بركة تحتوي على تركيبة دايكوفول متسربة غير مخففة. وتمثلت الأعراض الأولية في الغثيان والدوخة وفقدان الاتجاه والتشويش والخمول والصداع. وأصيب المريض بالرأرأة الأفقية واختلال التوازن. واختفت هذه الأعراض في غضون ثلاثة أسابيع. وبعد ثمانية أشهر من التعرض أصيب المريض باختلال في بعض الوظائف الإدراكية بما في ذلك الانتباه السمعي والذاكرة الفورية والقدرة على التثبيط الاختياري للاستجابات غير الملائمة (Lessenger and Riley 1991).

السمية المناعية

١٢٧- درس أوهنيشي وآخرون (٢٠٠٨) الكلثان، وهو تركيبة تجارية للدايكوفول في دراسة على الخلايا البلعمية في الفئران بهدف تقييم التأثير على وظائف المناعة المكتسبة في الخلايا البلعمية. ويمكن إثبات أنه جرى تثبيط عملية تنشيط العامل المعزز للإنترفيرون (IFN-ß)، وهي عملية يحفزها عديد السكريد الليبيدي، مما يدل على أن الدايكوفول قد يؤثر على عملية الإصابة بالأمراض المعدية.

إعاقة عمل الغدد الصماء

١٢٨- حُدِّد الدايكوفول على أنه مادة توجد على الأقل أدلة من تجارب خارج الجسم الحي على نشاطها البيولوجي المرتبط بإعاقة عمل الغدد الصماء (EC 2015). واكتشفت تأثيرات على تكن الفجوات في المبيض عند تركيز قدره ٢,١ ملغم/كغم/اليوم في دراسة على جيلين من الجرذان (US EPA 1998). واكتشفت التأثيرات المعيقة لعمل الغدد الصماء أيضاً في سلسلة من الاختبارات خارج الجسم الحي باستخدام مختلف السلالات الخلوية من شتى الأنواع. ووفقاً لمنظمة الصحة العالمية فإن التأثيرات المعيقة لعمل الغدد الصماء مرتبطة بنظام الغدد الصماء ولا تعتمد بالضرورة على الأنواع. إن الآثار التي ظهرت على الأحياء البرية أو حيوانات التجارب يمكن أن تحدث أيضاً للبشر إذا تعرضوا للمواد الكيميائية المعيقة لعمل الغدد الصماء في الأوقات التي يكونون فيها قابلين للتأثر وبتركيزات تؤدي إلى حدوث تغيرات في نظام الغدد الصماء. ومن الأمور المثيرة للقلق على نحو خاص الآثار على مراحل التطور المبكرة في الإنسان والحيوانات البرية نظراً لأن هذه الآثار تكون في الغالب دائمة وقد لا تظهر إلا في وقت متأخر من العمر (WHO 2012).

١٢٩- وعند مناقشة وكالة حماية البيئة للحاجة لدراسة السمية العصبية التطورية بعد الولادة للدايكوفول لاحظت الوكالة في قرار أهلية المادة للتسجيل الصادر عنها لعام ١٩٩٨ أن ''السمية للغدد الصماء (الغدة الكظرية والغدة الدرقية) لوحظت في كامل قاعدة البيانات''. وصدر فيما يخص الدايكوفول أوامر اختبار ضمن برنامج فرز المواد المعيقة لعمل الغدد الصماء وفقاً للمعيار (Tier 1) في عام ٢٠٠٩، بيد أن المسجل اختار في النهاية إلغاء التسجيل التقني. واستند إصدار أوامر الاختبار ضمن برنامج فرز المواد المعيقة لعمل الغدد الصماء إلى احتمال التعرض لكنه لا يدل على أي استنتاجات بشأن احتمال تفاعل المادة مع نظام الغدد الصماء (إفادات المرفق هاء، ٢٠١٥، الولايات المتحدة الأمريكية).

١٣٠- وأدرجت لجنة أوسبار الدايكوفول بوصفه مادة يحتمل أن تكون معيقة لعمل الغدد الصماء في عام ١٩٩٨. ويشير تقرير لجنة أوسبار (٢٠٠٢) إلى أنه: ''توجد الكثير من الأدلة على الخواص السامة للدايكوفول وعلى آثاره بوصفه مادة معيقة لعمل الغدد الصماء''. وأشارت لجنة أوسبار الى أن وجود الدايكوفول في المياه العذبة، حتى ولو بكميات ضئيلة للغاية، خلال معظم موسم النمو قد تكون له آثار تتمثل في إعاقة عمل الغدد الصماء للكائنات الحية المائية.

١٣١- وأحد الشواهد على إعاقة عمل الغدد الصماء هو انسكاب كمية من الكلثان (الدايكوفول)، الذي يحتوي على الـ دي. دي. تي بتركيزات تصل إلى ١٥ في المائة وعلى مستقلبات الـ دي. دي. تي، وهي الـ دي. دي. دي والـ دي. دي. إي والـ دي. دي. تي الكلوري في بحيرة أبوبكا بفلوريدا. واستمرت الدراسات في بحيرة أبوبكا لمدة عقدين من الزمن وحددت عدداً من الآثار المعيقة لعمل الغدد الصماء والتي أثرت على التطور الإنجابي في تماسيح البحيرة، بالمقارنة مع موقع مرجعي أقل تلوثاً. وشملت الملاحظات على التماسيح ارتفاع معدل النفوق في الأجنة والمواليد الجدد، وارتفاع نسبة الأوستراديول إلى التستسترون في المواليد الجدد مما ينتج عنه

حدوث اختلافات نسيجية في الأعضاء التناسلية. ولا يمكن أن تعزى الآثار الملاحظة للدايكوفول وحده بل ترتبط بالأحرى بمزيج من المواد (Guillette et al. 1994; US EPA 1998). وأكدت دراسة لاحقة للدايكوفول ومواد كيميائية أخرى موجودة في بحيرة أبوبكا أن هناك مزيج من الـ دي. دي. تي ونواتج تحلله والدايكوفول عمل على خفض الارتباط مع مستقبل الأستروجين في التمساح بنسبة ٤٠ في المائة. وخفض الدايكوفول وحده الارتباط مع مستقبل البروجيسترون في التمساح بنسبة ٤٠ في المائة، مما كشف المسارات المحتملة التي من المحتمل أن يحدث الدايكوفول من خلالها، وحده أو بالارتباط مع مواد كيميائية أخرى موجودة في البحيرة، الآثار المعيقة لعمل الغدد الصماء الملاحظة في بحيرة أبوبكا (Vonier et al. 1996).

١٣٢- ولوحظت السمية للغدد الصماء أيضاً في الجرذان والكلاب حيث تؤثر على الغدة الكظرية والغدة الدرقية والمبايض (US EPA 1998; Jadarmkunti & Kaliwal, 1999). وأبلغ زهاو وآخرون (٢٠٠٠) عن زيادة في وزن الرحم في الفئران وعن انتشار السلالة الخلوية (MCF7) لسرطان الثدي لدى الإنسان (Du & Xu, 2001).

١٣٣- وفي ميكروسومات كبد سمك الشبوط أدى الدايكوفول إلى تثبيط تفاعل التستسترون مع حامض الجلوكورونيك بشكل كبير (Lavado et al., 2004). إضافةً إلى ذلك اتضح أن تصنيع الهرمونات الذكرية في ميكروسومات الأسماك يتأثر بالدايكوفول (Thibaut & Porte 2004).

١٣٤- وأظهرت سلسلة من الدراسات خارج الجسم الحي على الخميرة أو على سلالات خلوية مختلفة الأصل (مثل الإنسان وجرذ الهامستر والتمساح والضفدع والأسماك والدجاج) أن الدايكوفول له القدرة على ربط مستقبلات الإستروجين من شتى الأنواع وأنه يعزز النشاط الاستنساخي. وأظهر مستقلب الدايكوفول، البنزوفينون الثنائي الكلور، خواص قوية مضادة لهرمونات الذكورة (Thiel et al. 2011). وفي اختبار ارتباط تنافسي أزاح ٤،١،١،٤'،٤'-الدايكوفول ما يصل إلى ٨٣ في المائة من الإستراديول بيتا ١٧ من مستقبل الإستروجين ألفا (ERα) في التمساح وشكل عامل ربط خفي بمستقبل الإستروجين ألفا في الإنسان حيث أزاح ما يصل إلى ٥٨ في المائة من الإستراديول بيتا ١٧ (Rider et al. 2010). وأظهرت العديد من الدراسات أن الدايكوفول يتفاعل أيضاً مع مستقبل هرمون الغدة الدرقية وما يرتبط بذلك من آثار. إن الدايكوفول هو مثبط قوي لنظام امتصاص هرمون ٣،٥،٣'-ثالث يوديد الثيرونين (T3) على غشاء البلازما حيث يثبط أكثر من ٨٠ في المائة من الامتصاص الأولي القابل للتشبع ويقلل بصورة كبيرة من استجابة الهرمون (T3) (Shimada & Yamauchi 2004). وأظهر الدايكوفول تأثيراً ثنائي الطور متغير النسق على ارتباط هرمون الغدة الدرقية بالترانسثيريتينات وثبط ارتباط الهرمون (T3) (Ishihara et al. 2003)، كما أنه يتميز بنشاط قوي مضاد لهرمون (T3) (Sugiyama et al. 2005) ويظهر تداخلاً قوياً نسبياً مع موضع ارتباط الهرمون (T4) بالترانسثيريتين (van den Berg et al. 1991). ويرد عرض عام بشأن الآثار المرتبطة بإعاقة عمل الغدد الصماء في وثيقة معلومات بموجز المخاطر (انظر الوثيقة POPRC.11/INF.15).

موجز للآثار الضارة بصحة الإنسان

١٣٥- يصنف النظام العالمي المنسق الدايكوفول وفقاً لمخاطره على صحة الإنسان على أنه مادة ذات سمية حادة، الفئة ٤، H302 (ضار عند الابتلاع)، وحاد السمية، من الفئة ٤، H332 (ضار عند الاستنشاق) ومهيج للبشرة، من الفئة ٢، H315 (مسبب لتهيج البشرة)، ومثير لحساسية البشرة، من الفئة ١، H 317 (قد يسبب تفاعل مثير لحساسية البشرة). وفي اختبارات السمية القصيرة الأجل كانت الأعضاء المستهدفة هي الكبد والغدة الكظرية والغدة الدرقية والقلب والخصيتين والجهاز العصبي. ولوحظت الأورام في ذكور الفئران في مستويات أعلى

من الجرعات (٣٩,٦ و٧٩,٢ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم). ويصنف الدايكوفول ضمن المجموعة جيم في الولايات المتحدة، أي مادة مسرطنة محتملة للإنسان، بينما خلصت الوكالة الدولية لبحوث السرطان إلى أن البيانات المتاحة غير كافية لتقييم قدرة الدايكوفول على إصابة الإنسان بالسرطان، وهو ما يعني تطبيق تصنيف المجموعة ٣ (لا يمكن تصنيف المادة فيما يتعلق بالقدرة على إصابة الإنسان بالسرطان). ولوحظ اضطراب الغدد الصماء في الدراسات المختبرية وأيضًا سمية الغدد الصماء في الدراسات المجراة على الجسم الحي. ولوحظت الآثار الإنجابية والتطورية على الأمهات عند إعطاء جرعات سامة. وحُدِّد مستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ قدره ٠,٢٢ ملغم/كغم من وزن الجسم استناداً إلى الآثار السمية العصبية الملاحظة في دراسة مدتها سنتان للسمية والقدرة على الإصابة بالسرطان في الفئران، ونتج عنها تحديد مقدار يومي مقبول قدره ٠,٠٠٢ ملغم/كغم وفقاً للاجتماع المشترك المعني بمخلفات مبيدات الآفات. واستخدمت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ، وقدره ٠,١٢ ملغم/كغم في الكلاب استناداً إلى تثبيط إطلاق هرمون الكورتيزول الذي يحفزه الهرمون المغذي القشري الكظري في ذكور وإناث الكلاب، لتحديد جرعة مرجعية مزمنة قدرها ٠,٠٠٠٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم. وأظهرت الاختبارات خارج الجسم الحي وجود تداخل مثلاً مع تأكيد ووظيفة البروتينات، وتثبيط الاتصال بين الخلايا عبر الترابط بين الفجوات وتثبيط التفاعلات المناعية. ولاحظت العديد من الدراسات الوبائية وجود ارتباطات بين التعرض للدايكوفول وسرطان البروستاتا في الرجال، واللوكيميا ومرض هودجن واضطرابات التوحد لدى الأطفال. ورغم أن القيود على هذه الدراسات تعيق الارتباطات السببية إلا أنها توضح القلق من أن الآثار الضارة المرتبطة بالتعرض للدايكوفول يمكن أن تحدث أيضاً للإنسان. وقد تكون المزائج الإضافية من الدايكوفول والمركبات الكلورية العضوية الأخرى مثيرةً للقلق أيضاً.

٣ - تجميع المعلومات

١٣٦- انخفض الاستخدام العالمي المقدر للدايكوفول من ٣ ٣٥٠ طن في عام ٢٠٠٠ إلى ٧٣٠ طن في عام ٢٠١٢. وتشير التقديرات إلى أن ما جملته ٢٨ ٢٠٠ طن من الدايكوفول قد استهلكت في جميع أنحاء العالم خلال هذه الفترة. وكانت قارة آسيا هي المستهلك الأكبر بنسبة قدرها ٧٦,٨ في المائة (٢١ ٧٠٠ طن). وأظهرت الصين، التي كانت دون شك المستهلك الأكبر خلال تلك الفترة (١٩ ٥٠٠ طن)، انخفاضاً بنسبة تناهز ٧٥ في المائة من استهلاكها المحلي السنوي خلال الفترة من عام ٢٠٠٠ إلى عام ٢٠١٢. وفي عام ٢٠١٣ توقفت آخر جهة منتجة للدايكوفول التقني في الصين عن إنتاج الدايكوفول التقني. وفي الهند انخفض الاستهلاك السنوي للدايكوفول من ١٤٥ طن إلى ٤٥ طن خلا نفس الفترة. ولا تزال هناك شركة مملوكة للدولة الهندية تصنع الدايكوفول بمتوسط إنتاج سنوي قدره زهاء ٥٠ طن. وهناك أدلة تشير إلى أنه على الرغم من أن الدايكوفول يُنتج ضمن نظم مغلقة إلا أن ممارسات الإنتاج غير الجيدة يمكن أن تؤدي إلى حدوث إطلاقات مباشرة من الـ دي. دي. تي إلى البيئة، ويحدث نفس الشيء عند تلوث الدايكوفول بالـ دي. دي. تي. ويمكن أن يشكل استمرار إنتاج واستخدام الدايكوفول مصادر للتلوث بالديوكسنات الثنائية البنزين المتعددة الكلور/الفيورانات الثنائية البنزين المتعددة الكلور (انظر الفرع ٢-١-٣).

١٣٧- ووفقاً لما أظهرته البيانات التجريبية فإن ٢،٤'- الدايكوفول و٤،٤'- الدايكوفول يتميهان بسرعة نسبياً في الأوساط المتعادلة والقلوية. بيد أن الآيسومر السائد (٤،٤'- الدايكوفول) يتميز بعمر نصف (٨٥ يوماً عند رقم هيدروجيني قدره ٥) ثابت في الظروف الحمضية. ورغم أن الظروف المختبرية تقدم بيانات مفيدة إلا أن من المهم إدراك درجة تعقيد البيئة الطبيعية التي يمكن ان تغير النتائج. إن عدم التحلل المائي عند رقم هيدروجيني قدره ٥ في ظروف الاختبار لا يعني بالضرورة أن الدايكوفول مقاوم للتحلل في البيئة الطبيعية، وذلك لأن

عمليات أخرى يمكن أن تحدث، ومنها التحلل البيولوجي عن طريق الكائنات الحية الدقيقة في الأوساط البيئية. وبالمثل فإن معدلات التحلل المائي السريعة للدايكوفول في الظروف القلوية في المختبر لا يمكن أن تقود وحدها للاستنتاج بأن هذه المادة غير مقاومة للتحلل وفقاً للوكالة الأوروبية للمواد الكيميائية، والسبب في ذلك هو أيضاً العمليات البيئية الأخرى مثل الجسيمات العالقة في الأجسام المائية التي توفر درعاً مانعاً للتحلل المائي (٢٠١٤).

١٣٨- ومن غير المتوقع أن يمثل التحلل الضوئي مساراً مهماً لتبدد الدايكوفول في البيئة، فالدايكوفول لا يتحلل بيولوجياً بسهولة في الظروف الحمضية. ويتحلل الدايكوفول بسرعة في النظم المائية/الرسوبية التي يزيد الرقم الهيدروجيني لها عن ٧، بيد أنه لم يُبلغ عن اي بيانات تتعلق بالنظم المائية/الرسوبية التي يقل رقمها الهيدروجيني عن ٧. وتشير الأدلة التجريبية إلى أن التحلل الحيوي واللاحيوي يعتمدان على قيمة الرقم الهيدروجيني للمكون البيئي المتلقي، حيث تكون أعمار النصف أطول في الظروف الحمضية. وأبلغت العديد من الدراسات المختبرية عن تمعدن ضئيل للدايكوفول. وفي اختبارات المحاكاة للتربة في المختبر أبلغ عن قيم لزمن التبدد النصفي بلغت أكثر من ١٨٠ يوماً (العدد = ٣) لبعض أنواع التربة، بيد أن أعمار النصف التحللية البالغة ٨,٥ و٣٢ يوماً للآيسومرين ٢،٤'- الدايكوفول و٤،٤'- الدايكوفول تشير إلى أن من غير المتوقع أن يقاوم الدايكوفول التحلل في التربة. وأشارت التجارب الحقلية التي أجريت في فلوريدا وكاليفورنيا إلى مدى من أعمار النصف التبددية يتراوح من بضعة أيام إلى ٧٢ يوماً، مع وجود قيمة واحدة مبلغ عنها قدرها ١١٣ يوماً، اعتماداً على الظروف البيئية المحددة. واستناداً إلى البيانات الكيميائية والفيزيائية فإن قدرة الدايكوفول على التطاير والنض تعتبر منخفضة. ولا تتوفر دراسات ميدانية من مناطق أخرى أو مناخات أبرد.

١٣٩- وأبلغت هيئة تنظيمية عن تقدير تحفظي لمقاومة ٤،٤'- الدايكوفول ونواتج تحلله الرئيسية للتحلل يبلغ ٣١٣ يوماً مقابل ٣٢ يوماً للآيسومر ٤،٤'- الدايكوفول وحده في التربة (الرقم الهيدروجيني ٧,٨). وخلصت فرقة العمل المعنية بالملوثات العضوية الثابتة والتابعة للجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا إلى أن الدايكوفول مقاوم للتحلل في الماء عند رقم هيدروجيني قدره ٥ أو أقل وأنه يستوفي القيمة العددية الإرشادية لمقاومة التحلل التي حددها مقرر الهيئة التنفيذية ١٩٩٨/٢ (UN ECE, 2009). وفي النظم الإيكولوجية المائية التي تقل قيمة الرقم الهيدروجيني فيها عن ٦ يمكن توقع أن يقاوم الدايكوفول و/أو نواتج تحلله التحلل لفترات أطول في هذه النظم الإيكولوجية. وأظهرت بيانات الرصد الحديثة أن الدايكوفول مقاوم للتحلل بما يكفي لانتقاله عبر المدخلات النهرية إلى البحار المفتوحة كما قاست دراستان الدايكوفول في المناطق النائية. وتشير بيانات النماذج إلى أن مقاومة الدايكوفول للتحلل في البيئة أقل من أو مساوية لمقاومة تحلل المواد المرجعية والملوثات العضوية الثابتة المعروفة.

١٤٠- وتراوحت قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء المبلغ عنها للدايكوفول من ٣,٥ إلى ٦,٦. واستناداً إلى نهج الفرز الخاص بالقدرة على التراكم البيولوجي فإن مدى معامل التفرق في الأوكتانول والماء الذي تراوح من ٣,٥ إلى ٦,٠٦ ومعامل التفرق في الأوكتانول والهواء الذي يتراوح من ٨,٩ إلى ١٠,٠٢ يشير إلى قدرة الدايكوفول العالية على التراكم البيولوجي في الكائنات التي تتنفس الهواء الجوي والكائنات المائية.

١٤١- وفي ثلاث دراسات مختبرية لمعامل التركز البيولوجي على أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء وسمك الشبوط العام فقد بلغت قيم معامل التركز البيولوجي ١٠٠ ٦، و٢٠٠ ٨، و٠٠٠ ١٠ (معامل التركز البيولوجي المحسوب في الحالة الثابتة ٠٠٠ ٢٥). وكان استقلاب الدايكوفول ضئيلاً في أسماك الشمس ذات الخياشيم الزرقاء حيث بلغ نصف العمر المقدر للتخلص ٣٣ يوماً. وفي اختبار شمل كامل دورة الحياة كانت أعلى قيمة

ملاحظة لمعامل التركز البيولوجي هي ٠٠٠ ٤٣. وأظهرت التجارب أيضاً أدلة على التراكم البيولوجي العالي (معامل تركز بيولوجي قدره ٠٠٠ ١٠) في اللافقاريات خلال فترة ٢٨ يوماً من التعرض. واستناداً إلى الدراسات التجريبية على أنواع الأسماك فإن الدايكوفول يتميز بقدرة عالية على التراكم البيولوجي (معامل التركز البيولوجي أكبر من ٥٠٠٠). وتشير توقعات النماذج أيضاً إلى أن الدايكوفول يتضخم بيولوجياً في الأنواع البرية، رغم أن التحول الاستقلابي لم يؤخذ في الاعتبار. وتشير بيانات الرصد الحديثة في بيض طيور مالك الحزين إلى وجود مستويات عالية من الدايكوفول مقارنةً بالفرائس، بيد أن محتوى الليبيدات لم يُصحَّح في هذه القيم ولذلك لا يمكن الوصول إلى استنتاج بشأن التضخم البيولوجي.

١٤٢- وفي حالة انطلاق الدايكوفول إلى الهواء فإن ضغط البخار وعوامل التفرق تشير إلى أن الدايكوفول سيكون موجوداً في الطورين البخاري والجسيمي في الغلاف الجوي. ويمكن أن يشكل التأكسد الجوي عن طريق جذور الهيدروكسيل مساراً محتملاً للتخلص من الدايكوفول في الغلاف الجوي بأنصاف أعمار تتراوح من ٣,١ إلى ٤,٧ يوم. وتعتمد نتائج النماذج المتعلقة بالانتقال البعيد المدى للدايكوفول على النموذج المستخدم. فبينما يشير نموذج الملوثات العضوية الثابتة الذي طوره مركز تجميع معلومات الأرصاد الجوية شرق إلى مسافة مقطوعة أقل ومقاومة أقل للتحلل في البيئة مقارنةً بمادة البنزوبايرين المرجعية، تشير أداة منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لفرز مقاومة التحلل الكلية والقدرة على الانتقال البعيد المدى إلى مسافة مقطوعة مميزة وكفاءة انتقال مماثلة للملوثات العضوية الثابتة المحددة بالفعل. ويظهر أحدث تقييم نموذجي أن قدرة الدايكوفول على تلويث المنطقة القطبية الشمالية مماثلة لقدرة الملوثات العضوية الثابتة المعروفة، فالدايكوفول يمكن أن ينتقل إلى مناطق نائية بكفاءة معتدلة وأن يفضي إلى تخصيب عالي لبيئة المنطقة القطبية الشمالية. ورغم أن معلومات الرصد من المناطق النائية عن الدايكوفول محدودة إلا أن هناك دراستان أظهرتا حدوث الانتقال عن طريق الهواء (بصورة أساسية في الطور الغازي ولكن أيضاً على الجسميات التي يحملها الهواء) وعن طريق مياه البحر إلى أعالي المنطقة القطبية الشمالية. ولا تتوفر قياسات من الكائنات الحية في المناطق النائية، بيد أنه تجدر الإشارة إلى أنه في حالة الكلورديكون، وهو مادة مدرجة في اتفاقية استكهولم، فإن تقييم القدرة على الانتقال البعيد المدى استند إلى الخواص الفيزيائية والكيميائية وبيانات النماذج (UNEP/POPS/POPRC.2-17 Add.2). ومن الصعوبة تحديد الدايكوفول عن طريق التحليل بسبب تحلله حرارياً مكوناً البنزوفينون الثنائي الكلور أثناء التحليل، وهذا قد يقدم تفسيراً واحداً ممكناً لكمية بيانات الرصد المحدودة المتاحة في المناطق النائية. بيد أن البيانات العملية على النطاق الإقليمي (مناطق الاستخدام) متوفرة مما قد يدل على أن محدودية بيانات الرصد في المناطق النائية مثل المنطقة القطبية الشمالية قد تتعزز نتيجةً للتركيزات البيئية المنخفضة لهذه المادة.

١٤٣- ويمكن أخذ نواتج التحلل في الاعتبار في موجز مخاطر الدايكوفول، وهذه ممارسة طُبقت عملياً في تقييمات مشروع برنامج الأمم المتحدة للبيئة للملوثات العضوية الثابتة فيما يخص الفينول الخماسي الكلور والإيثر الثنائي الفينيل العشاري البروم. ومن بين نواتج التحلل الرئيسية للدايكوفول التي تتميز بمقاومة أعلى للتحلل مقارنةً بالدايكوفول، البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول (FW-152)، والبنزهايدرول الثنائي الكلور (DCBH)، وهيدروكسيل -البنزوفينون الثنائي الكلور (OH-DCBP)؛ وحامض البنزيليك الثنائي الكلور (DCBA). وقد تراكم البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب (FW-152) والبنزهايدرول الثنائي الكلور في دراسة على المياه/الرواسب ويمكن تصنيفها على أنها مقاومة للتحلل في الرواسب. وكانت قيم معامل التفرق في الأوكتانول والماء للمستقلبات أقل من قيمة الفرز وقدرها ٥ لكن نظراً لقيم معامل التفرق في الأوكتانول والهواء العالية فقد يحدث تراكم بيولوجي كبير في الكائنات الحية البرية (لم يؤخذ الأيض في الاعتبار). وتشير القدرة التقديرية للمستقلب (FW-152) على التراكم البيولوجي إلى معامل تركز

بيولوجي يزيد عن ٥٠٠٠ للأسماك. وكانت قيم السمية الحادة للتركيز المميت المتوسط للمركب ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور والمركب ٤،٤'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول لأسماك التروتة القزحية أعلى من ٢,٢٩ ملغم/ل و٠,٢٤ ملغم/ل مما يدل على أن المركب الثاني يتميز بسمية عالية للأسماك. وقد أظهر المستقلب ٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور فعالية عالية مضادة لهرمونات الذكورة *في تجارب الأنابيب*.

١٤٤- ويصنَّف الدايكوفول وفقاً للنظام العالمي المنسق على أنه مادة خطرة على البيئة المائية: سمية حادة للأحياء المائية (H400) (مادة سامة جداً للأحياء المائية)، ومادة ذات سمية مزمنة للأحياء المائية (H410) (مادة سامة جداً للأحياء المائية مع تأثيرات طويلة الأجل). وتبلغ قيم السمية الحادة للدايكوفول، و٤،٤'- البنزوفينون الثنائي الكلور، والمركب ٤،٤'-٢،٢- ثاني كلوريد-١،١-(٤- كلوريد فينيل) الإيثانول، لأسماك التروتة القزحية (تأثير مميت نصفي -لمدة ٩٦ ساعة) ٠,٠٥٣، وأكبر من ٢,٢٩، و٠,٢٤ ملغم/ل. وأدنى تركيز ذي تأثير مزمن للدايكوفول (تركيز ليس له تأثير ملاحظ لمدة ٩٥ يوماً) على الأسماك هو ٠,٠٠٤٤ ملغم/ل. ومن بين الأنواع البرية يتميز الدايكوفول بتركيز ليس له تأثير ضار ملاحظ فيما يخص الآثار المزمنة في الطيور ومستوى ليس له تأثير ضار ملاحظ في الثدييات قدره ١ ملغم/كغم و٠,٤ ملغم/كغم من وزن الجسم/اليوم، على التوالي.

١٤٥- واكتشف وجود الدايكوفول في مكونات بيئية مثل مياه البحر والمياه السطحية والهواء والرواسب والتربة وفي العديد من الكائنات الحية من بينها الأسماك والرخويات والأبقار والطيور. ولكن نظراً لوجود صعوبات تحليلية تعيق اكتشاف الدايكوفول (مثلاً التفكك الحراري أثناء التحليل، والتحلل إلى البنزوفينون الثنائي الكلور، وعدم القدرة على التفريق بينه وبين مصادر البنزوفينون الثنائي الكلور الأخرى في حال اكتشاف هذا المركب فقط، والتحلل عند قيم عالية للرقم الهيدروجيني)، ولأن هذه المشاكل قد لا تكون عولجت بصورة كافية، فإنه يتعين تقييم النتائج بحذر واستعراضها في سياق البيانات المتوفرة الأوسع نطاقاً. وفي العديد من الدراسات يكتشف الدايكوفول بصورة غير مباشرة من خلال نسبة ٤،٢'-/٤،٤'-الـ دي. دي. تي، لكن يتعين على نحو خاص، في المناطق التي لا يستخدم فيها الدايكوفول وكذلك في المناطق النائية، الحذر عند استخدام نسب الآيسومرات لتقدير مصادر انبعاثاتها.

١٤٦- وأبلغ عن مستويات الدايكوفول في الكائنات الحية في مناطق زراعة المحاصيل للثدييات الصغيرة الحجم (حتى ١,٤ ملغم/كغم)، واللافقاريات البرية (حتى ٣,٩ ملغم/كغم)، والزواحف/البرمائيات (حتى ٣,٨ ملغم/كغم). أما في المناطق التي لا تُنتج فيها المحاصيل فقد كانت القيم المكتشفة في ديدان الأرض (حتى ٢ ملغم/كغم)، والأسماك (٠,٢٦ ملغم/كغم)، والطيور (٠,٩ ملغم/كغم) وفي البيض (المتوسط السنوي: ٠,٠٣ - ٠,٤٦ ملغم/كغم). وتفوق مستويات الدايكوفول المكتشفة في الأسماك كثيراً المستويات المشتقة في المختبر لآثار السمية الحادة والمزمنة. ووفقاً لتقييم مخاطر استخدام الدايكوفول الذي أجرته وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (٢٠٠٩) فقد تم تحديد المخاطر على اللافقاريات المائية والأسماك والبرمائيات في الطور المائي والبرمائيات في الطور البري والثدييات.

١٤٧- وتظهر البيانات المتاحة حدوث تفاعلات مع نظام الغدد الصماء في العديد من الاختبارات ونظم الاختبارات المختلفة، التي تشمل الاضطراب والسمية. وتشير نتائج التجارب الحيوانية أيضاً إلى وجود آثار ضارة في أعضاء الغدد الصماء واختلالات هرمونية. وأدى إعطاء مزيج من مبيدات الآفات من ضمنها الدايكوفول في المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ وأجنى مستوى ذي تأثير ضار ملاحظ للجرذان عن طريق الطعام إلى

إعاقة حركة الحيامن (Perobelli et al, 2010). إلا أن هناك دراسات أخرى على الدايكوفول و/أو تركيبات الدايكوفول التي تعطى عن طريق الفم تظهر حدوث تأثيرات على دورة الشبق (Jadaramkunti et al, 1999) ومستويات الهرمونات وتطور مسام المبايض (تزيد حجم و/أو عدد الفجوات في سيتوبلازم الخلايا السدوية) (US EPA, 1998). واستقيت الأدلة على سمية المزيج أيضاً من التسرب العرضي لمبيد الكلثان (وهو تركيبة دايكوفول تحتوي على الـ دي. دي. تي بتركيزات تصل إلى ١٥ في المائة وعلى مستقلبات الـ دي. دي. تي، وهي الـ دي. دي. دي والـ دي. دي. إي والـ دي. دي. تي الكلوري) مما أدى إلى اختلافات نسيجية في الأعضاء التناسلية وارتفاع معدل نفوق الأجنة والمواليد الجدد للتماسيح في البحيرة الملوثة. ولوحظ حدوث انخفاض هائل في أعداد التماسيح بعد سنوات من التسرب. وبناءً على ذلك فإن سمية الدايكوفول وتركيزات الـ دي. دي. تي الكلي في الدايكوفول التجاري يمكن أن تكون سبباً للقلق على الإنسان والأحياء البرية.

١٤٨- وأكدت الدراسات أن السمية دون المزمنة والمزمنة للدايكوفول تؤدي الى آثار سامة في الأعضاء المستهدفة (الكبد والغدة الدرقية والغدة الكظرية والدماغ والقلب والخصيتين) في الثدييات عند تركيزات منخفضة (المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ ٠,٢٢ ملغم/كغم). وأظهرت دراسات التعرض الحاد والمزمن كذلك أن الدايكوفول سام للأعصاب. وتدعم سلسلة من دراسات آلية عمل المادة التي أجريت خارج الجسم الحي على إعاقة عمل الغدد الصماء، والتحفيز الإنزيمي، والاتصال بين الخلوي، وانتقال الإشارات، وارتباط البروتينات، الأدلة على حدوث الآثار الضارة مما يؤدي إلى تعزيز نمو الأورام. ويقدم تقييم المخاطر على المستهلكين، فيما يتعلق بالفواكه والخضروات الطازجة، تفاصيل لعدد من الدراسات التي أظهرت تجاوز المقادير اليومية المقبولة (EFSA, 2011; Diop et al, 2016; Lozowicka et al 2015a and 2015b). وأشارت العديد من الدراسات الوبائية إلى أن هناك ارتباطات بين التعرض للدايكوفول وسرطان البروستاتا في الرجال، واللوكيميا ومرض هودجن واضطرابات التوحد لدى الأطفال. ورغم أن القيود على هذه الدراسات تعيق تحديد ارتباطات سببية إلا أنها توضح القلق من إمكانية حدوث هذه الآثار الضارة المرتبطة بالتعرض للدايكوفول للإنسان أيضاً.

٤ - البيان الختامي

١٤٩- الدايكوفول مقيد أو محظور في الكثير من البلدان، كما أن استخدامه كمبيد آفات قد انخفض بصورة عامة وبشكل ملحوظ خلال العقد الأخير حيث كان أقل من ١٠٠٠ طن في عام ٢٠١٢.

١٥٠- يمكن أن ينتقل الدايكوفول و/أو منتجاته التحولية عبر الغلاف الجوي الى مناطق بعيدة عن المصادر المحلية، بما في ذلك المنطقة القطبية الشمالية والمناطق دون القطبية الشمالية استناداً إلى نتائج النماذج البيئية وما يتوفر من بيانات رصد محدودة. ونظرًا لعدم الاستقرار الكيميائي للدايكوفول في المحلول فضلًا عن القيود في طرق التحليل، فقد ينخفض معدل التبليغ عن حالات اكتشاف الديكوفول. إن الدايكوفول مقاوم للتحلل في البيئة وهو يستوفي معيار مقاومة التحلل الوارد في المرفق دال (في الظروف الحمضية). وبالمثل فإن نواتج التحول أظهرت أنها تستوفي بعض معايير المرفق دال فيما يتعلق بمقاومة التحلل والتراكم البيولوجي والسمية والانتقال البعيد المدى. كذلك يستوفي الدايكوفول معيار التراكم البيولوجي الوارد في المرفق دال استناداً الى قيم معامل التركز البيولوجي المرتفعة في الأنواع المائية.

١٥١- إن الدايكوفول سام للإنجاب في الطيور، كما أن الدايكوفول ومستقلباته، خصوصاً المركب (FW-152) عالية السمية للبيئة المائية. واتضح أن الدايكوفول سام للأعصاب في الثدييات، كما أنه يؤثر على الغدة الدرقية والكبد والغدة الكظرية. وهناك أدلة تشير إلى وجوده في أنسجة الانسان وعليه فهناك مخاوف من حدوث أثار ضارة للإنسان. وأُبلِغ عن إعاقة عمل الغدد الصماء والسمية لهذه الغدد في سلسلة من الاختبارات التي أجريت

خارج الجسم الحي. وتشير التجارب الحيوانية إلى وجود آثار ضارة في أعضاء الغدد الصماء وإلى اختلالات في الإنجاب والتطور والهرمونات. ويشير تقييم المخاطر المنقح المستند إلى سيناريوهات التعرض في العديد من البلدان إلى وجود مخاطر على المستهلكين (تصل إلى ١٣٧٩ في المائة من المقدار اليومي المقبول). كذلك فإن سمية مزائج الدايكوفول والـ دي. دي. تي والمركبات الكلورية العضوية الأخرى قد تشكل مصدراً للقلق فيما يخص الإنسان والأحياء البرية.

١٥٢- استناداً إلى خواص الدايكوفول الأساسية فإنه يسبب على الأرجح، نتيجةً لانتقاله البيئي البعيد المدى، آثاراً شديدة الضرر بالبيئة وقد يؤدي إلى حدوث أثار شديدة الضرر بصحة الإنسان، مما يبرر اتخاذ إجراء عالمي بشأنه.

٥ – المراجع

Alkhatib, M, Jennerjahn, TC, Samiaji, J (2007): Biogeochemistry of the Dumai River estuary, Sumatra, Indonesia, a tropical black-water river. Limnol. Oceanogr., 52(6): 2410–2417.

Aktinson, R (1989): Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1.

Avancini, RM, Silva, IS, Rosa, ACS, de Novaes Sarcinelli, P, de Mesquita, SA (2013): Organochloride compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul – Brazil. Chemosphere, 90: 2408-2413.

Bhaskar N, Shahania L, Bhatnagara P (2014): Biochemical and histological alterations induced by a formulation of dicofol in the embryonic liver of Gallus domesticus, Toxicological & Environmental Chemistry, 2014, http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.950267.

Becker S, Halsall CJ, Tych W, Kallenborn R, Schlabach M, Mano S. (2012). Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere. Atmospheric Chemistry and Physics 12:4033–4044.

Bekhit LC, Al-Amer S, El-Din A, Mason SL, Gooneratne R, Osman KA Clucas L (2011): Concentrations of trace elementals and organochlorines in Muttonbird (*Puffinus griseus*), Ecotoxicology & Environmental Safety 74 (2011) 1742–1746.

Belfroid A, H. Blok H, Balk F (2005): Addendum to the risk profile of Dicofol, 2 December 2005, Final Report 9R5744.01. (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2008/Dicofol_Addendum%20to%20RA%20dossier_proposal%20for%20submission%20to%20UNECE%20POP%20protocol.pdf, 2015-01-16)

Bidleman TF, Kurt-Karakus PH, Wong F, Alegria HA, Jantunen L, Hung H (2013): Is There Still "New" DDT in North America? An Investigation Using Proportions of DDT Compounds. Chapter 8, pp 153–181. In: L.L. McConnell, J. Dachs, C.J. Haperman (eds) Occurrence, Fate and Impact of Atmospheric Pollutants on Environmental and Human Health. ACS Symposium Series, 1149.

Bishnu A, Chakrabrati K, Chakraborty A, Saha T (2009): Pesticide residues in tea ecosystems of Hill and Doars regions of West Bengal, India. Environ Monit Assess 149:457-64.

Boethling R, Fenner K, Howard P, Klecka G, Madsen T, Snape, JR Whelan MJ (2009): Environmental Persistence of Organic Pollutants: Guidance for Development and Review of POP Risk Profiles, Integrated Environmental Assessment and Management, 5: 4 pp. 539–556.

Böhner J, Blaschke T, Montanarella L. (Eds.) (2008): SAGA – Seconds Out. Hamburger Beiträge zur Physischen Geographie und Landschaftsökologie, Vol.19, 113pp.

Brazil (2016) Further information on dicofol provided by the Brazilian government following the requirements of Annex E request for information.

Brown and Casida, (1987): Metabolism of a dicofol impurity alpha-chloro-DDT, but not dicofol or dechlorodicofol, to DDE in mice and a liver microsomal system. Xenobiotica. 1987;17(10):1169-74.

Chan W-H, Liao J-W, Chou C-P, Chan P-K, Wei C-F, Ueng T-. (2009): Induction of CYP1A1, 2B, 2E1 and 3A in rat liver by organochlorine pesticide dicofol. Toxicology Letters 190, 150-155.

CAS REGISTRY (2015): Chemical Abstracts Service. (Assessed via http://www.stn-international.de/fileadmin/be_user/STN/pdf/database_details/STN_Database_Clusters.pdf, 2015-10-29).

Chen X, Panuwet P, Hunter RE, Riederer AM, Bernoudy GC, Barr DB, Ryan PB (2014): Method for the quantification of current use and persistent pesticides in cow milk, human milk and baby formula using gas chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography B 970, 121-130.

Chemspider (2015): ChemSpider database (Assessed, http://www.chemspider.com/About.aspx 2016-01-10).

Chowdhury MA, Fakhruddin ANM, Islam MN, Moniruzzaman M, Gan SH, Alam MK (2013): Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. Food Control 34, 457-465.

Coscollà C, Castillo M, Pastor A, Yusàa V (2011): Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 693:72–81.

Ding, X; Wang XM, Wang QY, Xie ZQ, Xiang CH, Mai BX, Sun LG.(2009): Atmospheric DDTs over the North Pacific Ocean and the adjacent Arctic region: spatial distribution, congener patterns and source implication. Atmos Environment 43:4319–4326.

Diop A, Diop YM, Thiare DD, Cazier F, Sarr SO, Kasprowiak A, Landy D, Delattre F (2016) Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal, Chemosphere 144:1715-1721.

DHI (2007) Study on enhancing the Endocrine Disrupter priority list with a focus on low production volume chemicals. DHI Water and Environment. Revised report to DG Environment. (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/final_report_2007.pdf) Ding X, Wang XM, Wang QY, Xie ZQ, Xiang CH, Mai BX, Sun LG (2009): Atmospheric DDTs over the North Pacific Ocean and the adjacent Arctic region: spatial distribution, congener patterns and source implication. Atmos Environment 43:4319–4326.

Du K, Xu X (2001): Dicofol stimulation of cell proliferation. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 67(6):0795–99.

FAO/WHO (1992): Dicofol. In: Pesticide residues in food: 1992 evaluations. Part II — Toxicology.Geneva, Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization (WHO/PCS/93.34; http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v92pr08.htm).

ECHA (2008): Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.7c: Endpoint specific guidance, European Chemicals Agency. (http://echa.europa.eu/documents/10162/17224/information_requirements_r7c_en.pdf, 2015-01-22).

ECHA (2014): Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Chapter R.11: PBT Assessment, European Chemicals Agency. (http://echa.europa.eu/de/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment, 2015-01-22).

EFSA (2011): Review of the existing maximum residue levels (MRLs) for dicofol according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/20051. European Food Safety Authority Reasoned opinion. EFSA Journal 2011;9(8):2337.

EFSA (2013): The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. Scientific report of EFSA. European Food Safety Authority. EFSA Journal 2013;11(3):3130.

EFSA (2014): EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil, European Food Safety Authority, EFSA Journal 2014;12(5):3662 (http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/3662.pdf, 2015-03-12).

EFSA (2015): The 2013 European Union Report on Pesticide Residues in Food. Scientific report of EFSA. European Food Safety Authority. EFSA Journal 2015;13(3):4038.

El-Amrani S, Pena-Abaurrea M, Sanz-Landaluze J, Ramos L, Guinea J, Cámara C. (2012): Bioconcentration of pesticides in zebrafish eleutheroembryos (Danio rerio). Sci Total Environ. 2012 May 15; 425:184-90.

Eng et al (2016): Assessing Dicofol concentrations in Air: Retrospective analysis of global atmospheric passive sampling network samples from agricultural sites in India, Environmental Science and Technology Letters, Vol 3, pp150-155.

Entec UK Limited (2011): Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC. Substance Assessment: Dicofol. Report for European Commission Unit D.1 Water. (https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts/Dicofol.pdf; Assessed 2016.01.07)

EPISUITE (2015): Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

European Commission (2003a): Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, European Commission.

European Commission (2003b): Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market, Part III, European Commission, 2003.

European Commission (2015): CLP Inventory, ECHA. (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/cl-inventory/view-notification-summary/110026, 2015-04-12).

EU – European Union (2002): European Commission DG ENV Endocrine Disrupting Substances (man-made chemicals) B4-3040/2001/325850/MAR/C2. RPS BKH Project number: M0355037 Report: Endocrine disrupters: study on gathering information on 435 substances with insufficient data. Final report by BKH consulting engineers.

EU – European Union (2015): Endocrine Disrupters: Database. (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/being_en.htm; Assessed: 2015.03.13).

EURL –SRM (2013): Analysis of dicofol via QuECHERS - use of isotope labelled dicofol to improve precision. EU Reference Laboratory for Pesticides Requiring Single Residue Methods, CVUA Stuttgart, Germany,Version 1 (last update: 23.04.2013). (http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EurlSrm_Observations_dicofol.pdf).

Finger JW, Gogal RM (2013): Endocrine-disrupting chemical exposure and the American alligator: a review of the potential role of environmental estrogens on the immune system of a top trophic carnivore. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 65(4):704-714.

Flodström S, Hemming H, Wärngård L, Ahlborg UG. 1990. Promotion of altered hepatic foci development in rat liver, cytochrome P450 enzyme induction and inhibition of cell-cell communication by DDT and some structurally related organohalogen pesticides. Carcinogenesis 11(8):1413-1417.

Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, Hitomi T Inoue K, Itoh Y, Watanabe T (2011): Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. Chemosphere 82(1):25–31.

Gómez-Ramírez P, Martínez-López E-, García-Fernández AJ, Zweers AJ, van den Brink NW (2012): Organohalogen exposure in a Eurasian Eagle owl (Bubo bubo) population from Southeastern Spain: temporal–spatial trends and risk assessment. Chemosphere;88: 903–11.

Grisolia CK (2002): A comparison between mouse and fish micronucleus test using cyclophosphamide, mitomycin C and various pesticides. *Mutation Research* 518:145–150.

Guillette LJ, Gross TS, Masson GR, Matter JM, Percival HF, Woodward AR (1994): "Developmental Abnormalities of the Reproductive System of Alligators (Alligator mississippiensis) from Contaminated and Control Lakes in Florida." Env. Health Perspectives, 102 (8): 680-688.

Hao Q, Sun YX, Xu XR, Yao ZW, Wang YS, Zhang ZW, Luo XJ, Mai BX (2014): Occurrence of persistent organic pollutants in marine fish from the Natuna Island, South China Sea. Mar. Pollut. Bull., 85(1): 274-9.

Haraguchi K, Koizumi A, Inoue K, Harada KH, Hitomi T, Minata M, Tanabe M, Kato Y, Nishimura E, Yamamoto Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Nguyen Ngoc Hung NN. (2009): Levels and regional trends of persistent organochlorines and polybrominated diphenyl ethers in Asian breast milk demonstrate POPs signatures unique to individual countries. Environment International 35:1072-1079.

Hawes I, Andersen DT, Pollard WH (2002): Submerged Aquatic Bryophytes in Colour Lake, a Naturally Acidic Polar Lake with Occasional Year-Round Ice-Cover. Arctic, 55,(4): 380–388.

Hindustan Insecticide Ltd. Annual Report on the business and operations of the Hindustan Insecticide Ltd.; 2006−2012. (www.hil.gov.in).

Hoferkamp L, Hermanson MH, Muir DC. (2010): Current use pesticides in Arctic media; 2000-2007. Science of the Total Environment 408(15):2985-94.

Horbe MC, da Silva AG. (2009): Chemical composition of black-watered rivers in the western Amazon Region (Brazil) J. Braz. Chem. Soc. 20 (6): 1119-1126 (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532009000600018, 2016-01-07).

HSDB (2015): U.S. National Library of Medicine: Hazardous Substance Database (http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB).

Ishihara A, Sawatsubashi S, Yamauchi K. (2003): Endocrine disrupting chemicals: interference of thyroid hormone binding to transthyretins and to thyroid hormone receptors. *Molecular and Cellular Endocrinology* 199(1-2):105-17.

IGBP-DIS (1998): SoilData(V.0) A program for creating global soil-property databases, IGBP Global Soils Data Task, France. (http://www.sage.wisc.edu/atlas/maps.php?datasetid=20&includerelatedlinks=1&dataset=20 od. http://www.isric.org/content/data).

IPCS Inchem (1992): International Programme of Chemical Safety Dicofol (Pesticide residues in food: 1992 evaluations Part II Toxicology) (http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v92pr08.htm).

Jadaramkunti UC, Kaliwal BB (1999): Effect of dicofol formulation on estrous cycle and follicular dynamics in albino rats. Journal of Basic Clinical Physiology and Pharmacology 10(4):305-14.

Jadaramkunti UC, Kaliwal BB (2002): Dicofol formulation induced toxicity on testes and accessory reproductive organs in albino rats. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 69(5):741-8.

Japanese NITE database (2015) (http://www.safe.nite.go.jp/english/db.html, 2015-01-016).

JMPR (2011) Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues: (2011) Pesticide residues in food. FAO Plant protection paper. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Geneva, Switzerland, 20–29 September 2011.

Kamata R, Shiraishi F, Nakajima D, Takahashi S, Shimizu A (2010): Evaluation of the impact of in-ovo exposure to dicofol on avian reproduction. Environ Toxicol Chem. 2010 Oct;29(10):2316-22.

Kelly BC, Ikonomou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC (2007): Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. Science 317:236-9.

Kortenkamp A, Evans R, Olwenn M, McKinlay R, Orton F, Rosivatz E: (2012) State of the art assessment of endocrine disrupters. Summary of the state of the science. Final Report. Annex 1 (http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/annex1_summary_state_of_science.pdf).

Kumari B, Duhan, A (2011): Persistence of dicofol residues in cotton lint seed, and soil. Environ Monit Assess (2011) 182:129–132.

Lavado R, Thibaut R, Raldu'a D, Martı'n R, Porte C (2004): First evidence of endocrine disruption in feral carp from the Ebro River. Toxicology and Applied Pharmacology 196, 247– 257.

Lessenger JE & Riley N (1991): Neurotoxicities and behavioural changes in a 12-year-old male exposed to dicofol, an organochlorin pesticide. Journal of Toxicology and Envrionmental Health, 33: 255-26.

Li J, Zhang G, Qi S, Li X, Peng X (2006): Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, south China. Science of the Total Environment, 372: 215-224.

Li L, Liu J, Hu J (2014a): Global inventory, long-range transport and environmental distribution of dicofol. Environmental Science and Technology, 49, 212-222.

Li S, Tian Y, Ding Q, Liu W (2014b): The release of persistent organic pollutants from a closed system dicofol production process. Chemosphere 94:164-168.

Liu Y, Liu R (2012a): The interaction of α-chymotrypsin with one persistent organic pollutant (dicofol): Spectroscope and molecular modelling identification. Food and Chemical Toxicology 50, 3298-3305.

Liu Y, Cao R, Qin P, Liu R (2012b): Assessing the potential toxic effect of one persistent organic pollutant: Non-covalent interaction of dicofol with the enzyme trypsin. Spectrochimica Acta Part A 89, 210-215.

Liu L, Bai L, Man C, Liang W, Li F, Meng X (2015) DDT vertical migration and formation of accumulation layer in pesticide-producing sites, Environ Sci Technol 49:9084-9091.

Lozowicka B (2015a): Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue. Science of the Total Environment 502, 184-198.

Lozowicka B, Abzeitova E, Sagitov A, Kacznski P, Toleubayev K, Li A (2015b) Study of pesticide residues in tomatoes and cucumbers from Kazzkhstan and the associated health risks, Environ Monit Assess 187:609.

Luzardo OP, Rodríguez-Hernández A, Quesada-Tacoronte Y, Ruiz-Suárez N, Almeida-González M, Henríquez-Hernández LA, Zumbado M, Boada L. (2013a): Influence of the method of production of eggs on the daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine contaminants: An independent study on the Canary Islands (Spain). Food and Chemical Toxicology 60, 455-462.

Luzardo OP, Ruiz-Suárez N, Almeida-González M, Henríquez-Hernández LA, Zumbado M, Boada LD (2013b): Multi-residue method for the determination of 57 Persistent Organic Pollutants in human milk and colostrum using a QuEChERS-based extraction procedure. Analytical and Bioanalytical Chemistry 405, 9523-9536.

Luzardo OP, Ruiz-Suárez N, Henríquez-Hernández LA, Valerón PF, Camacho M, Zumbado M, Boada LD (2014): Assessment of the exposure to organochlorine pesticides, PCBs and PAHs in six species of predatory birds of the Canary Islands, Spain. Sci Total Environ. 2014 Feb 15;472:146-53.

MacLellan KNM, Bird DM, Fry DM, Cowles JL (1996): Reproductive and morphological effects of *o,p'*-dicofol on two generations of captive American kestrels. Arch Environ. Contam. Toxicol., 30: 364–372.

Mackay, Donald (2006). Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. CRC Press. ISBN 1-56670-687-4.

Malik RN, Rauf S, Mohammad A, Shah Eqani Syed-Ali-Musstjab-Akber, Ahad K (2011): Organochlorine residual concentrations in cattle egret from the Punjab Province, Pakistan, Published in Environmental Monitoring Assessment (2011) volume 173 pages :325–341.

Michelutti et al. (2002): Limnological Characteristics of 38 Lakes and Ponds on Axel Heiberg Island, High Arctic Canada. Internat. Rev. Hydrobiol. 87(4), 385–399.

Mizukawa K, Takada H, Ito M, Geok YB, Hosoda J, Yamashita R, Saha M, Suzuki S, Miguez C, Frias J, Antunes JC, Sobral P, Santos I, Micaelo C, Ferreira AM. (2013): Monitoring of a wide range of organic micropollutants on the Portuguese coast using plastic resin pellets. Mar Pollut Bull. 2013 May 15;70(1-2):296-302.

Muir DCG, de Wit CA (2010): Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusion, and recommendations. Science of Total Environment, 408: 3044-3051.

Nag SK, Raikwar MK (2011): Persistent organochloride pesticide residues in animal feed. Environmental Monitoring and Assessment 174, 327-335.

Netherlands (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention. (http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx).

Nitu K, Shahani L, Taparia N and Bhatnagar P (2012): Teratogenic and biochemical effects of a formulation containing dicofol in the chick embryo. Toxicological and Environmental Chemistry, 94 (7), 1411-1421.

NTP National Toxicology Programme (1978): Bioassay of dicofol for possible carcinogenicity. CAS Nr 115-32-2. NCI-CG-TR-90. US Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service. National Institutes of Health.

NTP National Toxicology Programme (2015): Dicofol. V10835 NCI-CG-TR-90. US Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service. National Institutes of Health. (http://ntp.niehs.nih.gov/testing/status/agents/ts-10835-v.html; May,2015).

Okubo T, Yokoyama Y, Kano K, Soya Y, Kano I. (2004): Estimation of estrogenic and antiestrogenic activities of selected pesticides by MCF-7 cell proliferation assay. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 46(4):445-453.

Ohnishi T, Yoshida T, Igarashi A, Muroi M, Tanamoto K (2008): Effects of possible endocrine disruptors on MyD88-independent TLR4 signaling. FEMS Immunology and Medical Microbiology 52(2):293-295.

Oliveira J da M, Silva D, Martins E, Langenbach T, Dezotti M (2012): Biodegradation of C-14-dicofol in wastewater aerobic treatment and sludge anaerobic biodigestion. Environmental Technology, 33, 695-701.

OSPAR (2002): Ospar Commission, 2002. Hazardous Substances Series, Dicofol. (http://www.ospar.org/v_publications/download.asp?v1=p00150, 2015-01-15).

OSPAR (2008): Towards the cessation target: Emissions, discharges and losses of OSPAR chemicals identified for priority action, available at: www.ospar.org.

Papadakis, EM, Vryzas Z, Kintzikoglou K, Makris KC, Papadopoulou-Mourkidou E (2015): A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. Ecotoxicology and Environmental safety, 116: 1-9.

Pienitz R, Douglas MSV, Smol JP (éd.) (2004): Long-term environmental change in Arctic and Antarctic lakes. Developments in Paleoenvironmental Research (DPER), vol. 8, Springer Publishers, 562 p.

Perobelli JE, Martinez MF, da Silva A, Franchi C, Dal Bianco Fernandez, C, Viana de Camargo J, De Grava Kempinas W (2010): Decreased Sperm Motility in Rats Orally Exposed to Single or Mixed Pesticides. Journal of Toxicology and Environmental Health Part A 73, 991-1002.

Qiu X, Zhu T, Yao B, Hu J, Hu S (2005): Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. Environ Sci Technol. 2005 Jun 15;39(12):4385-90.

Qiu, X, Zhu, T (2010): Using the *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT ratio to identify DDT sources in China. Chemosphere, 81: 1033-1038.

Qu C, Qi S, Yang D, Huang H, Zhang J, Chen W, Yohannes HK, Sandy EH, Yang J and Xing X (2015): Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China. Journal of Geochemical Exploration 149 43–51.

Rasenberg MHC (2003): Risk Profile and Summary Report for Dicofol, Dossier prepared for the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution's Expert Group on POPs, Ministry of VROM/DGM, (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2008/Dicofol_RA%20dossier_proposal%20for%20submission%20to%20UNECE%20POP%20protocol.pdf, 2015-01-16).

Rossignol DA, Genuis SJ Frye RE (2014) Environmental toxicants and autism spectrum disorders: a systematic review Translational Psychiatry 4, e360; doi:10.1038/tp.2014.4.

Rousu R. (1999): Comperison of water quality in the Blackwater River & Henderson creek of south Florida (http://keckgeology.org/files/pdf/symvol/13th/Florida/rousu.pdf, 2016-01-07).

REGULATION (EC) No 1272/2008 of the European parliament and pf the council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

Ren X, Sun Y, Zhu L, Cuia Z, (2011): Theoretical studies on the OH-initiated photodegradation mechanism of dicofol, Computational and Theoretical Chemistry, Volume 963, Issues 2–3, February 2011, Pages 365–370.

Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Harnly M, Hertz A (2005a): Agricultural Pesticide Use and Childhood Cancer in California. Epidemiology 16:1, 93-100.

Reynolds P, Von Behren J, Gunier RB, Goldberg DE, Harnly M, Hertz A (2005b): Agricultural pesticides and lymphoproliferative childhood cancer in California. Scand J Work Environ Health 31, 46-54.

Ricking M, Schwarzbauer J (2012): DDT isomers and metabolites in the environment: an overview. Environ Chem Lett, 10: 317-323.

Rider CV, Hartig PC, Cardon MC, Lambright CR, Bobseine KL, Guillette Jr LJ, Gray Jr LE, Wilson VS (2010): Differences in Sensitivity but not Selectivity of Xenoestrogen Binding to Alligator Versus Human Estrogen Receptor Alpha. Environmental Toxicology and Chemistry 29:9, 2064-2071.

Roberts EM, English PB, Grether JK, Windham GC, Somberg L, Wolff C (2007): Maternal Residence Near Agricultural Pesticide Applications and Autism Spectrum Disorders among Children in the California Central Valley. Environmental Health Perspectives 115, 1482-1489.

Sánchez AI, Hernando DM, Vaquero J (2010): Hazard Assessment of Alternatives to Dicofol, Journal of Environmental Protection, (1), 231-241.

Shaffer, S. R. 1987. Residue analysis of dairy cow milk and tissues for dicofol and its metabolites. Supplement to MRID No. 40042030. Rohm and Haas Report No. 34C-88-19. Unpublished. In JMPR Evaluation (026), Dicofol.

(http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation94/dicofol.pdf).

Sweden (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention, (http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx).

Sabatier P, Poulenard J, Fanget B, Reyss J-L, Develle A-L, Wilhelm B, Ployon E, Pignol C, Naffrechoux E, Dorioz J-M, Montuelle B, and Arnaud F (2014): Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard. Proc. Nat. Ac. Sci. USA (PNAS), 111(44): 15647-15652.

Settimi L, Masina A, Andrion A, Axelson O (2003): Prostate Cancer and Exposure to Pesticides in Agricultural Settings. International Journal of Cancer 104, 458-461.

Shahani L, Patel T, Bhaskar N (2013): Developmental Toxicity of Dicofol Containing Formulation Colonel-S in Swiss Albino Mice. International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research 4(4), 102-109.

Shimada N, Yamauchi K (2004): Characteristics of 3,5,3'-triiodothyronine (T3)-uptake system of tadpole red blood cells: effect of endocrine-disrupting chemicals on cellular T3 response. Journal of Endocrinology 183:627–637.

Sobti RC, Krishan A, Davies J (1983): Cytokinetic and cytogenic effect of agricultural chemicals on human lymphoid cells in vitro. II Organochlorine pesticides. Archives of Toxicology 52:221-231.

Spain (2006): Draft Monograph prepared in the context of the inclusion of the following active substance in Annex I of the Council Directive 91/414/EEC, July 2006.

Stone JC, Abramson CI, Price JM (1997): Task-dependent effects of dicofol (Kelthane) on learning in the honey bee (*Apis melliflera*). Bull.Environ. Contam. Toxicol, 58: 177-183.

Suárez P, Ruiz Y, Alonso A, San Juan F (2013): Organochlorine compounds in mussels cultured in the Ría of Vigo: accumulation and origin. Chemosphere. 2013 Jan;90(1):7-19.

Sugiyama S, Shimada N, Miyoshi H, Yamauchi K (2005): Detection of Thyroid System-Disrupting Chemicals Using in Vitro and in Vivo Screening Assays in Xenopus laevis. Toxicological Sciences 88:2, 367-374.

Syed JH, Malik RN (2011): Occurrence and source identification of organochlorine pesticides in the surrounding surface soils of the Ittehad Chemical Industries Kalashah Kaku, Pakistan, Environ Earth Sci, 62: 1311–1321.

Syed JH, Malik RN, Li J, Chaemfa C, Zhang G, Jones KC (2014): Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. Sci Total Environ., 472: 204-211.

Tang Z, Huang Q, Yang Y, Zhu X, Fu H. (2013): Organochlorine pesticides in the lower reaches of Yangtze River: occurrence, ecological risk and temporal trends. Ecotoxicol Environ Saf., 87: 89-97.

Thibaut R, Porte C (2004): Effects of endocrine disrupters on sex steroid synthesis and metabolism pathways in fish. J. Steroid Biochem Mol Biol. 92(5):485-94.

Thiel A, Guth S, Böhm S, Eisenbrand G (2011): Dicifol degradation to *p,p'*-dichlorobenzophenone – A potential antiandrogen. Toxicology 282, 88-93.

Thomas M, Lazartigues A, Banas D, Brun-Bellut J, Feidt C (2012): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. Ecotoxicol Environ Saf. 2012 Mar;77:35-44.

Turgut C, Gokbulut C, Cutright T (2009): Contents and sources of DDT impurities in dicofol formulations in Turkey. Environmental Science and Pollution Research, 16, 214-217.

UN ECE (2009): Report by the Co-chairs of the Task Force on Persistent Organic Pollutants, ECE/EB.AIR/WG.5/2009/7, (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2009/EB/wg5/wgsr45/ece.eb.air.wg.5.2009.7.e.pdf 2012-04-16).

UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1 (2015): Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Seventh meeting, Geneva, 4–15 May 2015, Specific exemptions and acceptable purposes under the Stockholm Convention. Note by the Secretariat, 11 March 2015.

UNEP/POPS/COP.7/4/Rev.1-Corr.1 (2015): Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Seventh meeting, Geneva, 4–15 May 2015, Specific exemptions and acceptable purposes under the Stockholm Convention. Note by the Secretariat. Corrigendum, 29 May 2015.

UNEP/POPS/POPRC.3/INF/8 (2007): Additional information related to assessment of bioaccumulation data under Annex D of the Convention, POPR .3, 2007.

UNEP/POPS/POPRC.10/10 (2014): Report of the Persistent Organic Pollutant Review Committee on the work of its tenth meeting. Annex to POPRC-10/3, POPRC 10, 2014.

UNEP/POPS/POPRC.8/INF/13 (2012): Fact sheets on chemical alternatives to endosulfan and DDT, POPRC 8, 2012.

UNEP/POPS/POPRC.2-17 Add.2 (2006): Risk profile on chlordecone, POPRC 2, 2006.

UNEP (2015): The Register of Specific Exemptions (http://chm.pops.int/Implementation/Exemptions/RegisterofSpecificExemptions/tabid/1133/).

USA (2015): Submission of information specified in Annex E to the Stockholm Convention pursuant to Article 8 of the Convention, (http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/POPRC10Followup/Dicofol(AnnexEinformation)/tabid/4293/Default.aspx).

US EPA (1998) RED: Reregistration Eligibility Decision Dicofol (http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDs/0021red.pdf, 2012-04-16).

US EPA (2009): Risks of Dicofol Use to Federally Threatened California Red-legged Frog (Rana aurora draytonii), Pesticide Effects Determination Environmental Fate and Effects Division Office of Pesticide Programs Washington, D.C. 20460, June 15, 2009 (http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/redleg-frog/dicofol/analysis.pdf, 2012-04-16).

Van den Berg KJ, van Raaij JA, Bragt PC, Notten WR (1991): Interactions of halogenated industrial chemicals with transthyretin and effects on thyroid hormone levels in vivo. Archives of Toxicology 65(1):15-19.

Van de Plassche EJ, Schwegler M, Rasenberg M, Schouten G (2003): DDT in Dicofol. UN-ECE report. (http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/ddt in dicofol.pdf, 2015-02-18).

Van der Gon HD, Bolscher M, Visschedijk A, Zandveld A (2007): Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE–Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol, Atmospheric Environment 41 (2007) 9245–9261.

Vonier PM, Crain DA, McLachlan JA, Guillette LJ, Arnold SF. (1996): Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator. Environmental Health Perspectives 104(12):1318–1322.

Vulliet E, Berlioz-Barbier A, Lafay F, Baudot R, Wiest L, Vauchez A, Lestremau F, Botta F, Cren-Olivé C (2014): A national reconnaissance for selected organic micropollutants in sediments on French territory. Environ Sci Pollut Res Int. 2014 Oct;21(19):11370-9.

Vryzas Z, Papadakis EN, Vassiliou G, Papadopoulou-Mourkidou E (2012): Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. Sci Total Environ. 2012 Dec 15;441:41-8.

Vulykh N, Dutchak S, Mantseva E, Shatalov V (2005): EMEP contribution to the preparatory work for the review of the CLRTAP protocol on persistent organic pollutants. Meteorological Synthesizing Centre – East 2005.

Wang D, Weston DP, Ding Y, Lydy MJ (2010): Development of a sample preparation method for the analysis of current-use pesticides in sediment using gas chromatography. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 58: 255–267.

Wang N, Shi L, Kong D, Cai D, Cao Y, Liu Y, Pang G, Yu R (2011): Accumulation levels and characteristics of some pesticides in human adipose tissue samples from Southeast China. Chemosphere 84, 964-971.

Wang S, Wang Z, Zhang Y, Wang J, Guo R (2013): Pesticide residues in market foods in Shaanxi Province of China in 2010. Food Chemistry 138, 2016-2025.

Wang J, Yu X, Fang L (2014): Organochlorine pesticide content and distribution in coastal seafoods in Zhoushan, Zhejiang Province. Marine Pollution Bulletin 80: 288–292.

Wang YQ, Wang Y, Huo X, Zhu Y (2015): Why some restricted pesticides are still chosen by some farmers in China? Empirical evidence from a survey of vegetable and apple growers. Food Control doi: 51:417-24.

Weaver TB, Ghadiri H, Hulugalle NR, Harden S (2012): Organochlorine pesticides in soil under irrigated cotton farming systems in Vertisols of the Namoi Valley, north-western New South Wales, Australia. Chemosphere, 88: 336–343.

Wegmann F (2009): The OECD POV and LRTP Screening Tool, Version 2.21 (http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/oecdpovandlrtpscreeningtool.htm, 2015-02-4).

Weston DP, Ding Y, Zhang M, Lydy MJ (2013): Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. Chemosphere, 90: 958-964.

WHO (1992): The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 1992–1993. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (WHO/PCS/92.14).

WHO (1996): International Programme on Chemical Safety, Dicofol, WHO/FAO Data Sheets on Pesticides No. 81 World Health Organization. Geneva, July 1996 (http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest81_e.htm, 2015-01-15).

WHO (2012): State of the science of endocrine disrupting chemicals – 2012 An assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme (UNEP) and WHO (World Health Organisation). ISBN: 978 92 4 150503 1.

Wiemeyer SN, Clark DR J, Spann JW, Belisle AA, Bunck CM (2001): Dicofol residues in eggs and carcasses of captive American kestrels. Environ Toxicol Chem., 20(12): 2848-51.

Wicks RJ (2002): Degradation and fate of dicofol in two water-sediment systems. Huntingdon Life Sciences Ltd. Study Sponsor: Dow AgroSciences. Study Report: DOS/259.

Xia H (2008): Enhanced disappearance of dicofol by water hyacinth in water. Environmental Technology, 29(3), 297-302.

Xu XP, Xi YL, Chu ZX, Xiang XL. (2014): Effects of DDT and dicofol on population growth of *Brachionus calyciflorus* under different algal *(Scenedesmus obliquus*) densities. J Environ Biol. 35(5): 907-16.

Yan H, Yang C, Sun Y, Row KH (2014): Ionic liquid molecularly imprinted polymers for application in pipette-tip solid-phase extraction coupled with gas chromatography for rapid screening of dicofol in celery. Journal of Chromatography A 1361, 53-59.

Yang R, Zhang, S, Li A, Jiang G, Jing C (2013): Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the southeast Tibetan Plateau: implications for sources and environmental cycling. Environmental science and technology 47(22): 12736-43.

Zhao BS, Zou JC, Chu SG, Xu XB, Du KJ (2000): Bioassay of estrogenic effect of dicofol using uterine weight method in mice. Environmental Science. Acta Scientiae Circumstantiae 20:244-248. In Chinese, Cited in Du et al 2001.

Zhou S, Yang H, Zhang A, Li YF, Liu W (2014): Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: implication of transport, sources and trends. Chemosphere, 114: 26-34.

Zhong GC, Xie ZY, Cai M H, Möller A, Sturm R, Tang JH, Zhang G, He JF, Ebinghaus R (2012): Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (CUPs) from East Asia to the high Arctic Ocean, Environ. Sci. Technol., 46(1), 259–267.

Zhong G, Tang J, Xie Z, Möller A, Zhao Z, Sturm R, Chen Y, Tian C, Pan X., Qin W, Zhang G, Ebinghaus R (2014): Selected current-use and historic use pesticides in air and seawater of the Bohai and Yellow Seas, China. J. Geophys. Res. Atmos., 119, 1073-1086.

Zhong, G., Tang, J., Xie, Z., Mi, W., Chen, Y., Möller, A., Sturm, R., Zhang, G. and Ebinghaus, R. (2015): Selected current-use pesticides (CUPs) in coastal and offshore sediments of Bohai and Yellow seas. Environ. Sci. Pollut. Res Environ Sci Pollut Res, 22:1653–1661.

Zhu N, Schramm KW, Wang T, Henkelmann B, Zheng X, Fu J, Gao Y, Wang Y, Jiang G (2014): Environmental fate and behavior of persistent organic pollutants in Shergyla Mountain, southeast of the Tibetan Plateau of China. Environ Pollut. 2014 Aug; 191:166-74.